

Photochemische Reaktionen und photophysikalische Desaktivierung von 1H- und 2H-Indazolen

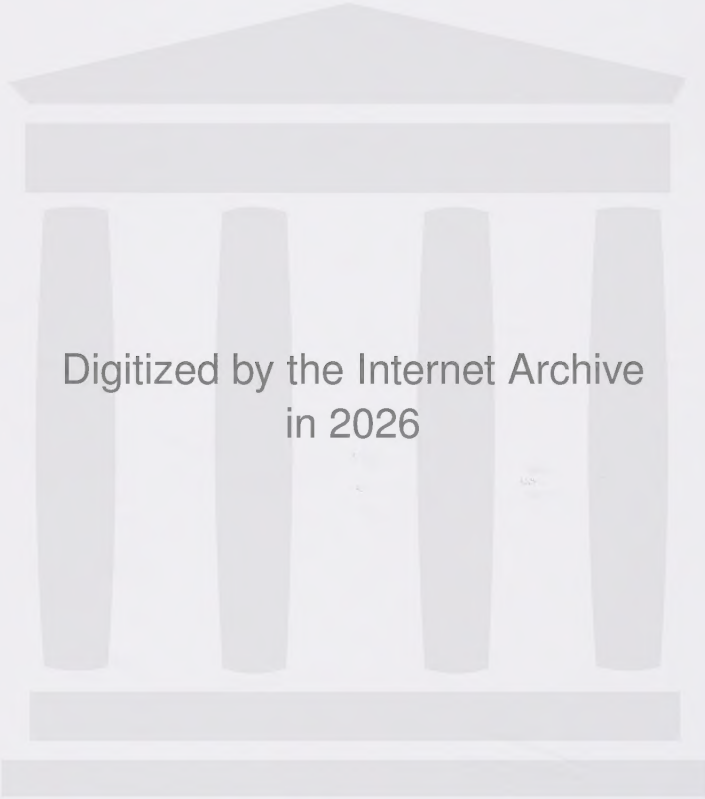
HABILITATIONSSCHRIFT

zur Erlangung der *venia legendi*
vorgelegt
der Philosophischen Fakultät II der
Universität Zürich

von
WILLY HEINZELMANN
aus Romanshorn TG

ADAG Administration & Druck AG

Januar 1982



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Photochemische Reaktionen und photophysikalische Desaktivierung von 1H- und 2H-Indazolen

HABILITATIONSSCHRIFT

zur Erlangung der *venia legendi*
vorgelegt
der Philosophischen Fakultät II der
Universität Zürich

von
WILLY HEINZELMANN
aus Romanshorn TG

ADAG Administration & Druck AG

Januar 1982



INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung	Seite 7
2. Präparative und mechanistische photochemische Untersuchungen	17
2.1. Photoreaktionen in inerten Lösungsmitteln bei Raumtemperatur	17
2.2. Photoreaktionen in sauren wässrigen Lösungen	28
2.3. Photochemie bei tiefen Temperaturen	33
2.4. Reaktionen in chlorierten Lösungsmitteln	38
3. Quantenausbeuten photochemischer Reaktionen und photophysikalischer Desaktivierungsprozesse	47
3.1. Abhängigkeit der Reaktions- und Fluoreszenzquantenausbeuten von der Anregungswellenlänge	48
3.2. Abhängigkeit der Quantenausbeuten photochemischer Reaktionen von der Protonenkonzentration	57
3.3. Einfluss chlorierter Lösungsmittel auf das photochemische Verhalten und die Fluoreszenz	72
3.4. Temperaturabhängigkeit photochemischer und photophysikalischer Prozesse	91
3.5. Verhalten bei Temperaturen um 77 K in Lösungsmittelgläsern	122
4. Verlauf der Potential-Hyperflächen für die untersuchten Reaktionen	133
4.1. Reaktionen der 1-Alkyl-indazole	134
4.2. Reaktionen von protonierten Indazolen bzw. Indazoliumsalzen	140
4.3. Reaktionen von 2-Alkyl-indazolen	147
5. Zur experimentellen Bestimmung von Quantenausbeuten	155
6. Zusammenfassung und Diskussion	163
7. Literaturverzeichnis	173

1. EINLEITUNG

Im Gegensatz zu den Verhältnissen in verdünnter Gasphase, wo die Verteilung der Anregungsenergie auf verschiedene Vibrationszustände der Moleküle eine entscheidende Rolle spielt, kann der Verlauf photochemischer Reaktionen in kondensierter Phase durch die Eigenschaften der Potentialhyperflächen der beteiligten angeregten Zustände und des elektronischen Grundzustandes befriedigend beschrieben werden. Auch wenn Photochemie "nicht lediglich eine Fortsetzung der thermischen Chemie auf einer höheren Potentialfläche" darstellt (LABHART [10]), so bestimmen doch hier wie dort Potentialbarrieren wesentlich den Verlauf der Reaktionen. An jeder Photoreaktion sind jedoch im Gegensatz zur thermischen Chemie mindestens zwei Potentialhyperflächen beteiligt. QUINKERT [52] spricht in diesem Zusammenhang von "Multihyperflächen-Chemie". Eine entscheidende Rolle spielen dabei Stellen, an denen sich zwei zu verschiedenen Elektronenkonfigurationen gehörende Born-Oppenheimer-Hyperflächen kreuzen. Über die Bedeutung solcher "surface-crossings" sind denn auch eine ganze Reihe von Publikationen erschienen ([1-5] und in diesen Arbeiten zitierte Literatur). SALEM, DAUBEN & TURRO [6][7] haben zudem ein Konzept entwickelt, das für kompliziertere organische Photoreaktionen wenigstens qualitative Aussagen über den Verlauf der Hyperflächen des Grundzustandes und der tiefsten angeregten Zustände erlaubt. Die Autoren haben mit diesem Konzept eine Reihe bekannter Photoreaktionen beschreiben können. Auch heute noch hat aber wohl das folgende Zitat seine Gültigkeit:

"Photochemistry often seems a speculative science when mechanistic details come to be discussed. Ideally mechanistic schemes should be based on kinetic and quantum yield measurements and experimental variables

should be altered one at a time while the others are held constant; however, this can take many months and when photochemists discover something new many of them find it difficult to control their impatience to communicate the discovery as soon as possible. As a result some suggested 'mechanisms' are based on very inadequate evidence" (SIMONS [59]).

Vor allem auf dem vom präparativen Standpunkt aus hochinteressanten Gebiet der heterocyclischen Verbindungen sind - gemessen an der Bedeutung dieser Substanzklasse in der Natur - erstaunlich wenig experimentell fundierte Reaktionsmechanismen photochemischer Umwandlungen bekannt. Zwar sind in neuerer Zeit zahlreiche photochemische Untersuchungen an N-heterocyclischen Verbindungen durchgeführt worden (vergl. z.B. PADWA [51]), doch beschränken sich diese Arbeiten meist auf die Identifikation von Zwischenprodukten und die Untersuchung der nachfolgenden thermischen Folgereaktionen. Photophysikalische Untersuchungen an Heterocyclen sind ausgesprochen spärlich und wurden zudem meist an Systemen geringer photochemischer Reaktivität durchgeführt. Dabei zeichnet sich allerdings ab, dass im Gegensatz zu aromatischen Kohlenwasserstoffen und Carbonylverbindungen in Heterocyclen strahlungslose Desaktivierungsmechanismen vom tiefsten angeregten Singulett-Zustand zum Grundzustand eine wichtige Rolle spielen [50].

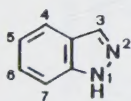
Obwohl in verschiedenen Arbeiten auf die Bedeutung thermisch aktivierter Prozesse in der Desaktivierung und photochemischen Umwandlung angeregter Moleküle hingewiesen wird, fehlen erstaunlicherweise Messungen, die sich über grössere Temperaturbereiche erstrecken, fast vollständig. Auch hier sind zudem die vereinzelt durchgeführten Untersuchungen an Molekülen mit nur geringer Photoreaktivität durchgeführt worden [48][53]. Die "Erweiterung des Jablonski-Diagramms um die bisher vernachlässigte Dimen-

sion einer geeigneten Reaktionskoordinate" (QUINKERT [52]) würde diesbezüglich aber mit Sicherheit neue Interpretationsmöglichkeiten eröffnen (vergl. dazu [54]).

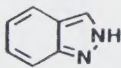
Diese "zusätzliche Dimension" ist jedoch nur über eine detaillierte Erforschung photochemischer Umwandlungen zugänglich. Der zusätzliche experimentelle Aufwand, den photophysikalische Untersuchungen reaktiver Systeme mit sich bringen, ist unter den erwähnten Gesichtspunkten sicherlich gerechtfertigt. Dies gilt vor allem für heterocyclische Verbindungen, deren Desaktivierungsverhalten wie erwähnt in verschiedener Beziehung vom "normalen" Erscheinungsbild aromatischer Kohlenwasserstoffe abweicht.

Als Objekt der vorgesehenen Untersuchungen wurden Indazole gewählt, die aufgrund ihrer im folgenden kurz dargestellten spektroskopischen und photochemischen Eigenschaften als besonders geeignet erschienen:

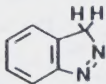
Schema 1.1



1-H-

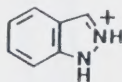


2-H-



3-H-

INDAZOL



INDAZOLIUM

Das unsubstituierte Indazol liegt mindestens überwiegend, wenn nicht sogar ausschliesslich, in der benzoiden 1-H-Form vor (Schema 1.1). Durch entsprechende Alkylierung lassen sich die drei tautomeren Formen jedoch fixieren.

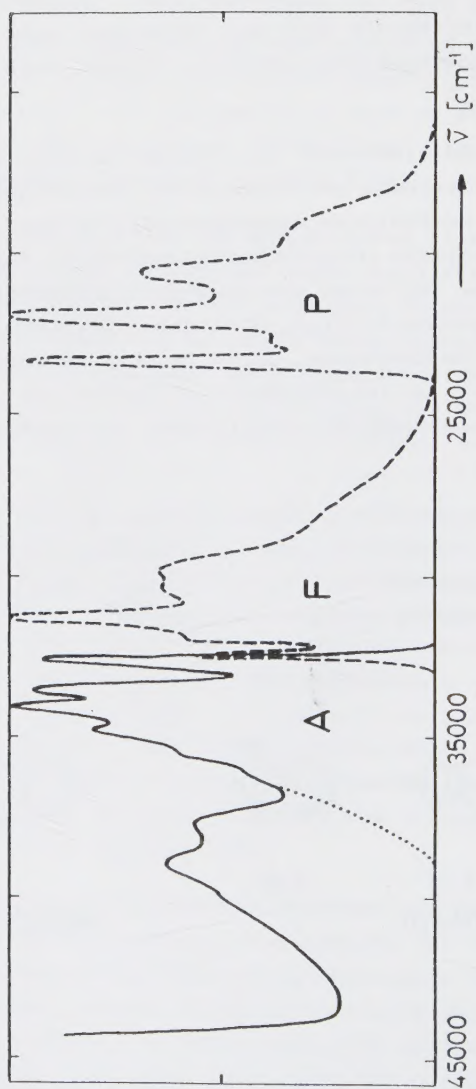


Fig. 1.1

1-Methyl-indazol: Absorptions-(A), Fluoreszenz-(F) und Phosphoreszenzspektrum (P) in 2-Methylpentan bei 77 K.

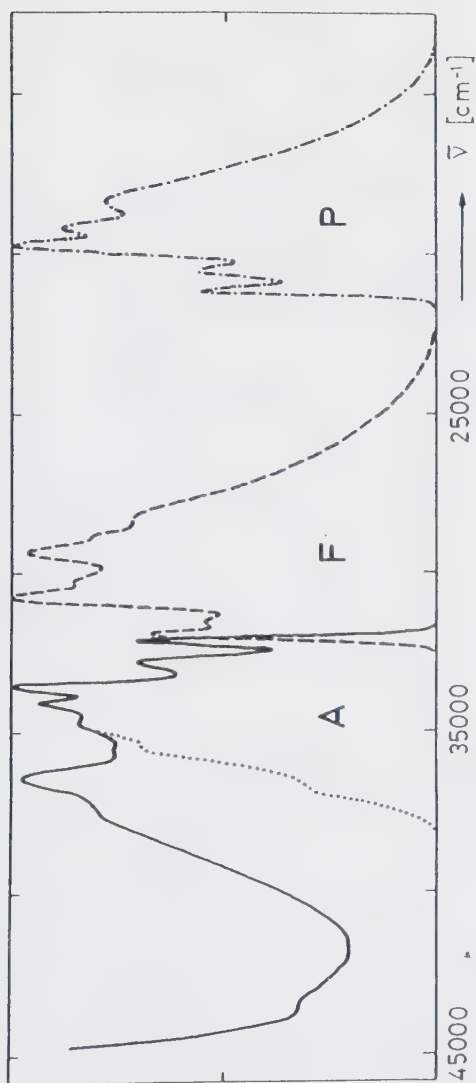


Fig. 1.2

2-Methyl-indazol: Absorptions-(A), Fluoreszenz-(F) und Phosphoreszenzspektrum (P) in 2-Methylpentan bei 77 K.

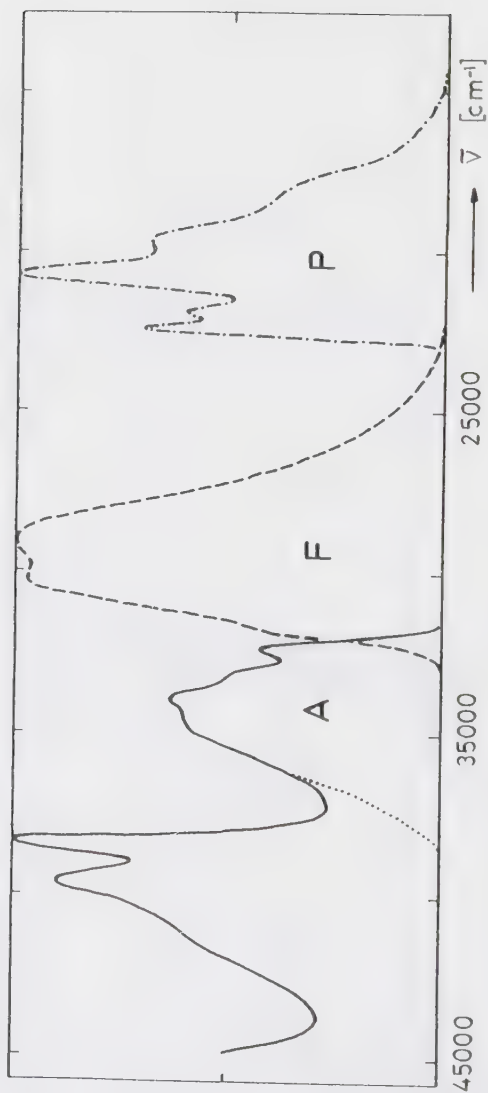


Fig. 1.3

2-Äthyl-1-methyl-indazolium-tetrafluoroborat: Absorptions-(A), Fluoreszenz-(F) und Phosphoreszenzspektrum (P) in Äthanol bei 77 K.

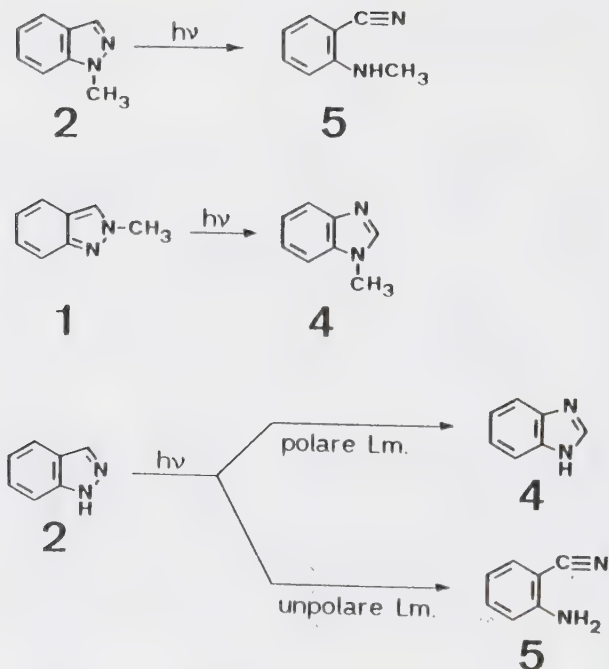
Besonders leicht gelingt die Alkylierung an N(1) und N(2). Die vorliegende Arbeit wurde daher ausschliesslich mit Derivaten der 1-H- und 2-H-Form sowie an den entsprechenden Indazolium-Salzen (Schema 1.1) durchgeführt. Die schwerer zugänglichen 3-H-Indazole wurden nicht untersucht.

Alle drei untersuchten Formen zeigen ähnliche UV-Spektren und gut beobachtbare, strukturierte Fluoreszenz- und Phosphoreszenzemissionen (Fig. 1.1 - 1.3). Darüber hinaus konnten für 1-Alkyl- und 2-Alkyl-indazole auch starke T-T-Absorptionsbanden im experimentell leicht zugänglichen sichtbaren Bereich festgestellt werden [45][46]. Photophysikalische Untersuchungen waren daher mit relativ geringem experimentellem Aufwand möglich.

Die präparative Photochemie von 1-H- und 2-H-Indazolen wurde von SCHMID et al. am organisch-chemischen Institut der Universität Zürich schon vor einiger Zeit eingehend untersucht [8][9]. Erste mechanistische und quantenchemische Untersuchungen wurden etwa zur gleichen Zeit auch schon von LABHART und DUBOIS [36][55][56] durchgeführt.

1-Alkyl- und 2-Alkyl-indazole zeigen unterschiedliche Isomerisierungsreaktionen. An den N-Atomen nicht substituierte 1-H-Indazole dagegen zeigen ein gemischtes photochemisches Verhalten, wobei das Produktverhältnis in ausgeprägtem Masse vom Lösungsmittel und der Anregungswellenlänge abhängt (Schema 1.2). Beide Reaktionstypen stellen Isomerisierungen dar. Es ist zu erwarten, dass solche Reaktionen weit mehr als z.B. bimolekulare Prozesse spezifisch von der Form der beteiligten Hyperflächen beeinflusst werden. Vor allem die mit einer Vertauschung der Atome im heterocyclischen Ring verbundene Umwandlung 1 → 4 erfordert starke Moleküldeformationen, die sich schon in den Eigenschaften der angeregten Zustände widerspiegeln sollten.

Schema 1.2



SCHMID et al. [9]

Da die Fragestellung der vorliegenden Arbeit notwendigerweise auch die Diskussion der chemischen Strukturen von Zwischenstufen beinhaltet, erwies es sich als nötig, eine Reihe von bisher nicht näher untersuchten sogenannten "Nebenreaktionen" genauer aufzuklären.

Im folgenden Kapitel wird daher zunächst auf diese präparativen Aspekte eingegangen.

In Kapitel 3 sind dann die quantitativen Untersuchungen über den Verlauf der Quantenausbeuten der verschiedenen photochemischen und photophysikalischen Prozesse dargestellt. Es erwies sich im Laufe der Arbeit als unmöglich, alle Experimente an ein und demselben Indazolderivat durchzuführen. In den meisten Fällen konnten aber die an verschiedenen Derivaten bestimmten Verhalten durch zusätzliche Stichproben auch an den anderen Verbindungen verifiziert werden. Die Analyse dieser Daten aufgrund hypothetischer Reaktionsschemata lieferte auch Informationen über die absolute Grösse der entsprechenden kinetischen Konstanten.

In Kapitel 4 schliesslich wird der Versuch unternommen, die Ergebnisse mit dem schon erwähnten, von SALEM entwickelten Konzept zu interpretieren und den Verlauf der Potentialhyperflächen entlang den Reaktionskoordinaten aus einem Vergleich der kinetischen Modelle mit den Salem-Diagrammen abzuleiten.

Auf die verwendeten Messtechniken wird schliesslich - soweit sie nicht als allgemein bekannt vorausgesetzt werden können - in einem kurzen experimentellen Teil (Kapitel 5) eingegangen.

2. PRÄPARATIVE UND MECHANISTISCHE PHOTOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN

Neben den bereits in der Einleitung erwähnten Photoisomerisierungen werden in den folgenden Kapiteln weitere, z.T. nur unter speziellen Versuchsbedingungen beobachtbare Photoreaktionen von Indazolen kurz beschrieben. Dabei werden auch die Strukturen und Folgereaktionen direkt nachgewiesener oder aufgrund der Edukt-Produkt-Beziehungen postulierter Zwischenprodukte diskutiert. Soweit dies für die Argumentation in späteren Kapiteln notwendig erscheint, sind auch Literaturbeispiele verwandter Reaktionen aufgeführt.

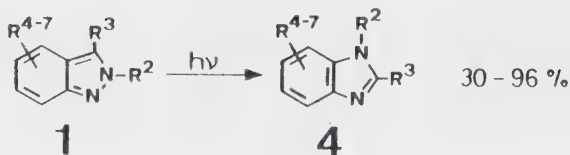
Für Strukturbeweise und detaillierte experimentelle Angaben wird dagegen auf die zitierte Originalliteratur verwiesen.

2.1. Photoreaktionen in inerten Lösungsmitteln bei Raumtemperatur

In den meisten organischen Lösungsmitteln und in neutralen wässrigen Lösungen tritt bei Bestrahlung von 2-Alkylindazolen 1 die von SCHMID et al. [8],[9] erstmals beschriebene Isomerisierung zu 1-Alkyl-benzimidazolen 4 ein (Schema 2.1). Diese Reaktion verläuft mit einer grossen Zahl vorwiegend alkyl-substituierter Indazole (Tabelle 2.1) bemerkenswert einheitlich und quantitativ (vergl. z.B. Fig. 2.1), so dass auch in präparativen Experimenten Ausbeuten von über 90% erreicht werden [9].

Die Umwandlung 1 → 4 erfolgt über ein Zwischenprodukt, das bei Temperaturen um 200-250 K sehr langlebig ist und in Lösung über längere Zeit stabil erhalten werden

Schema 2.1



SCHMID et al. [9]

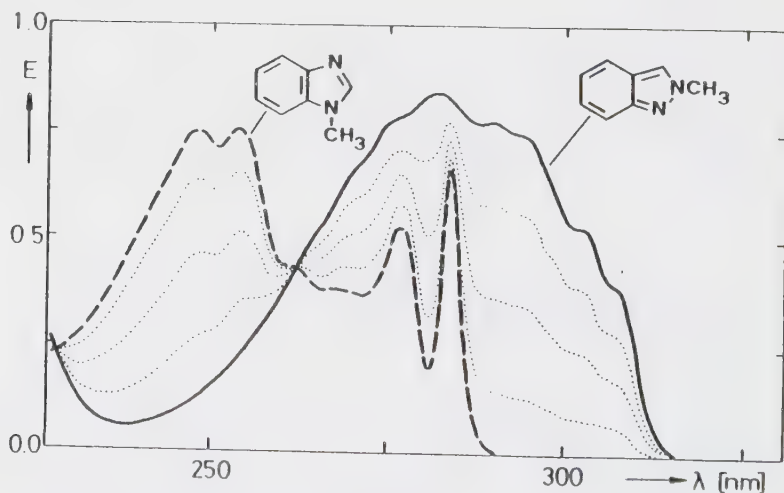


Fig.2.1

Verlauf der photochemischen Isomerisierung von 2-Methylindazol zu 1-Methyl-benzimidazol (Raumtemperatur, monochromatische Anregung bei 300 nm, n-Hexan).

Neben dem Spektrum des reinen Indazols (—) sind nach verschiedenen Bestrahlungsintervallen aufgenommene Spektren eingezeichnet. Das nach vollständiger Umsetzung aufgenommene UV-Spektrum (---) ist identisch mit demjenigen des reinen Benzimidazols.

kann [14]. Verdünnte Lösungen von 2-Alkyl-indazolen lassen sich daher bei diesen Temperaturen durch monochromatische Bestrahlung um 300 nm praktisch vollständig in die entsprechenden Zwischenprodukte umwandeln. Bei anschließender Erwärmung findet teils thermische Umwandlung in das Benzimidazol 4, teils Rückreaktion in das ursprüngliche Indazol 1 statt. Das Verhältnis dieser beiden Reaktionswege ist unabhängig von der Temperatur, hängt aber stark vom jeweiligen Substitutionsmuster ab (Fig.2.2). Das 2-Methyl-derivat 1a zeigt z.B. eine

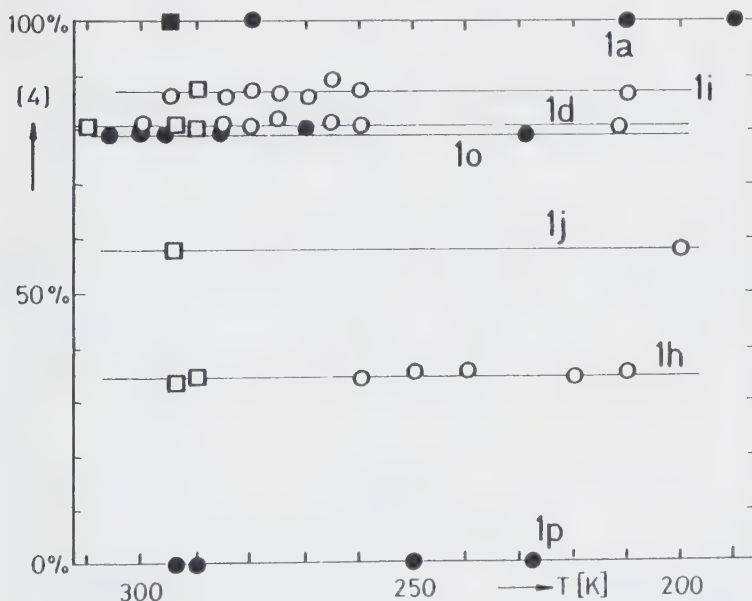


Fig.2.2

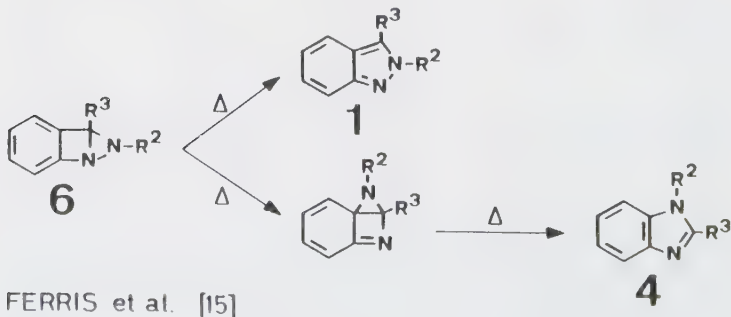
Bei der thermischen Umwandlung des Zwischenproduktes 6 (Schema 2.3) gebildetes Benzimidazol 4 (in % des Gesamtumsatzes). Messungen in n-Hexan mit zwei verschiedenen Methoden (O, □; vergl. [14]).

quantitative Umwandlung ins entsprechende Benzimidazol (Fig.2.3), während das 2-t-Butyl-4-methyl-derivat ebenso vollständig zum Indazol 1p zurückreagiert. 1p zeigt daher keine Isomerisierung zum Benzimidazol (vergl.[9]).

Aufgrund bei tiefer Temperatur aufgenommener UV- (siehe z.B. Fig.2.3) und NMR-Spektren, sowie der erwähnten chemischen Reaktivität kann dem Zwischenprodukt die Struktur eines 7,8-Diaza-tricyclo[4,3,0,0^{7,9}]nona-1,3,5-triens 6 (Schema 2.2) zugeordnet werden [14].

Die Kinetik der thermischen Umwandlung von 6 in 1 und 4 wurde für verschiedene Derivate in Funktion der Temperatur untersucht. Man findet für die Bildung der beiden Produkte und die Abreaktion von 6 identische Geschwindigkeitskonstanten, deren Temperaturabhängigkeit nach einem einfachen Arrhenius-Ansatz ausgewertet werden kann. Dieser Befund und die bereits erwähnte Konstanz des Produktverhältnisses (Fig.2.2) schliessen den von FERRIS et al. [15] für die Umwandlung 6 → 1 + 4 vorgeschlagenen Mechanismus mit zwei Parallelreaktionen sowie Beteiligung weiterer langlebiger Zwischenstufen (Schema 2.2) aus. In Übereinstimmung mit den experimen-

Schema 2.2



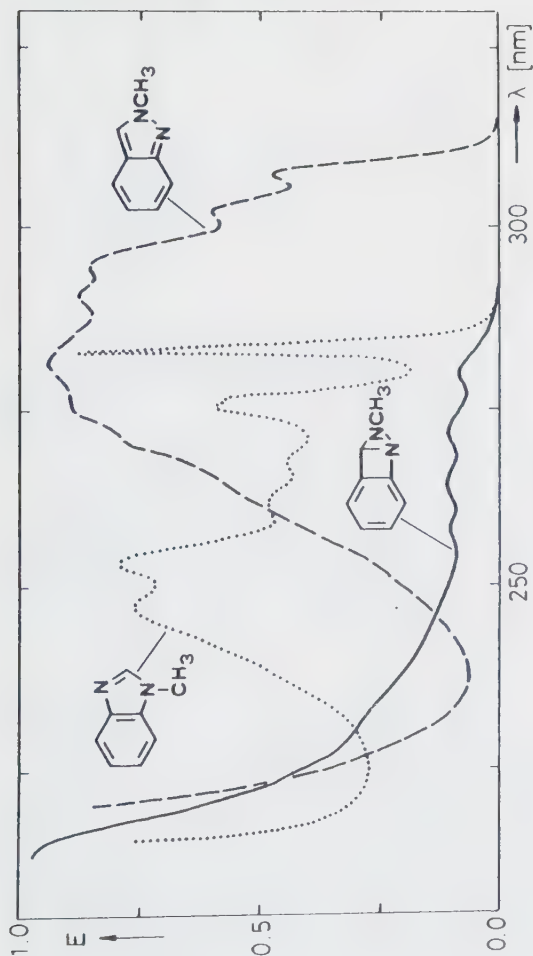


Fig. 2.3

Verlauf der Photoisomerisierung von 2-Methyl-indazol bei reduzierter Temperatur in 3-Methylpentan.

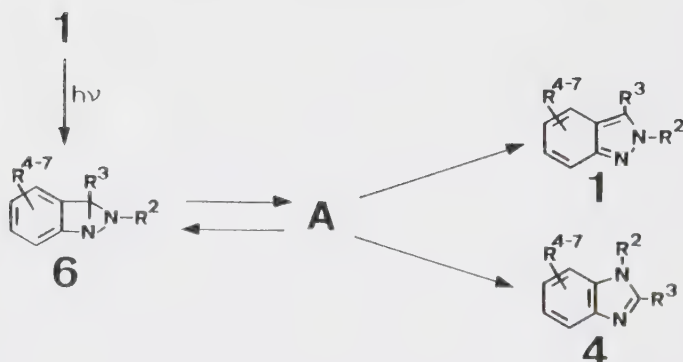
---- UV-Spektrum des reinen Indazols 1a.

— UV-Spektrum des Zwischenproduktes 5, aufgenommen nach monochromatischer (305 nm) Bestrahlung von 1a bei 213 K.

..... Spektrum derselben Lösung nach vollständiger Abreaktion von 5.

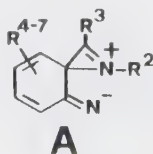
Dieses Spektrum entspricht derjenigen des reinen Benzimidazols.

Schema 2.3



tellen Ergebnissen ist dagegen der in Schema 2.3 dargestellte Mechanismus. Der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt ist dabei die Bildung eines gemeinsamen Zwischenproduktes A, welches in raschen Parallelreaktionen zu 1 und 4 weiterreagiert [14].

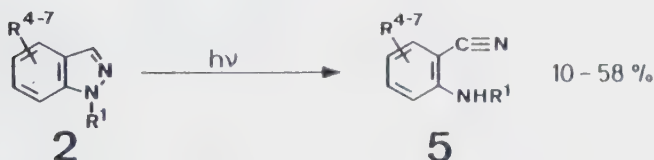
Für das bisher nicht direkt nachgewiesene Zwischenprodukt A lässt sich z.B. die nachstehende zwitterionische Struktur schreiben, aus der durch (1,3-N)- bzw. (1,3-C)-Umlagerung sowohl 1 als auch 4 direkt (ohne Beteiligung



weiterer Zwischenstufen) gebildet werden kann. Für eine polare Struktur von A spricht die Beobachtung, dass in polaren Lösungsmitteln die Umwandlung von 6 in 1 und 4 ausserordentlich stark beschleunigt wird. Das Verhältnis der beiden Produkte erfährt dabei in Übereinstimmung mit dem vorgeschlagenen Mechanismus keine Änderung.

An N(1) alkylierte Indazole, die an C(3) nicht substituiert sind (Tabelle 2.2), liefern in mässigen präparativen Ausbeuten 2-Amino-benzonitrile 5 (Schema 2.4). Benzimidazole konnten dagegen nicht nachgewiesen werden [9].

Schema 2.4



SCHMID et al. [9]

Wie Fig.2.4 zeigt, verläuft die Umwandlung 2 → 5 z.B. im Falle des t-Butyl-derivates 2w bei geeigneter Wahl der Anregungswellenlänge ebenfalls sehr sauber. Bei anderen Derivaten sind jedoch Parallelreaktionen festzustellen, die auch bei geringen Umsetzungsgraden erhebliche Anteile an Nebenprodukten liefern.

Indazole, die an den N-Atomen nicht substituiert sind, liegen – wie schon in der Einleitung erwähnt – in der 1-H-Form vor (Tabelle 2.3). Bestrahlung dieser Derivate liefert in polaren Lösungsmitteln mit bis zu 80% präparativer Ausbeute die entsprechenden Benzimidazole 4, während in unpolaren Medien mit geringeren Ausbeuten Benzonitrile 5 gebildet werden [9] (Schema 2.5).

Ein sehr ähnliches photochemisches Verhalten zeigen Benzisoxazole 17 (Schema 2.6). Diese mit 1-H-Indazolen isoelektronischen Moleküle zeigen in unpolaren

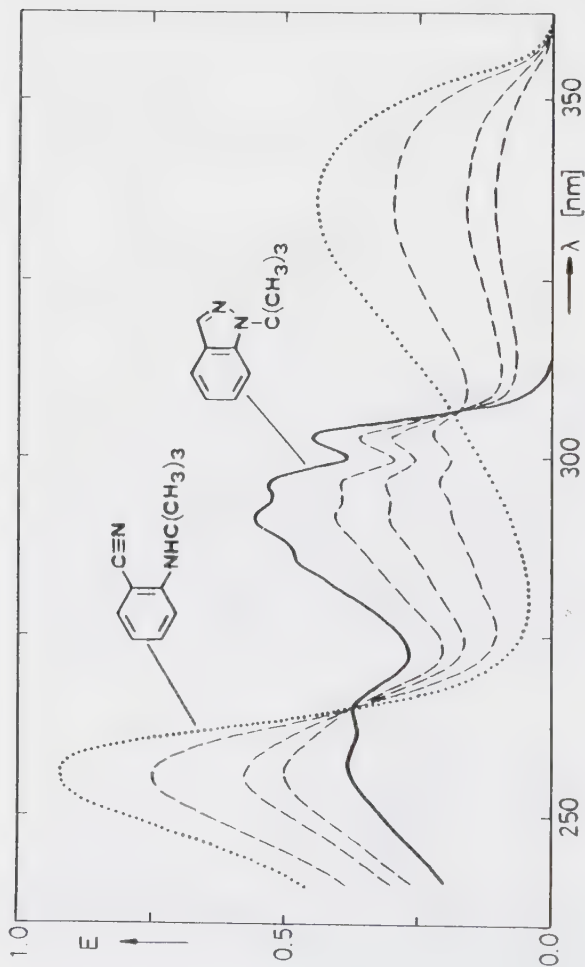
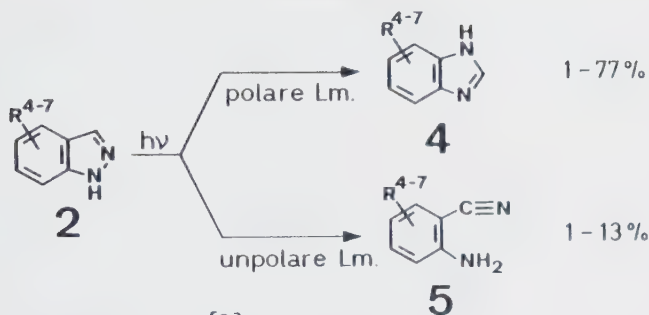


Fig.2.4

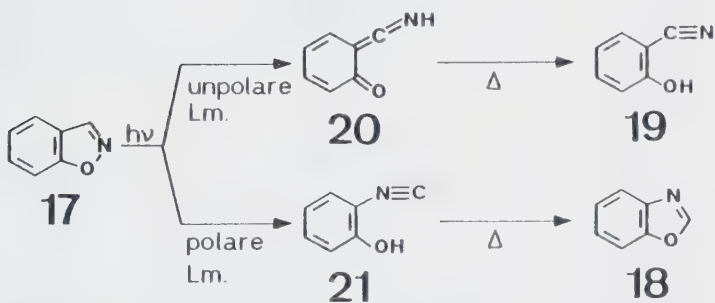
Verlauf der photochemischen Isomerisierung von 1-t-Butylindazol zu 2-t-Butylamino-benzonitril (n-Hexan, Raumtemperatur). UV-Spektren des reinen Indazols (—) und des reinen Benzonitrils (.....) sowie nach verschiedenen Bestrahlungsintervallen (monochromatische Anregung bei 260 nm) aufgenommene Spektren (---). Die Umsetzung verläuft bis zu 70% ohne erkennbare Nebenreaktion.

Schema 2.5

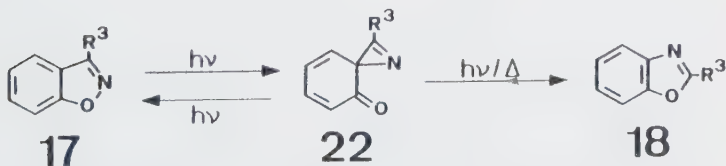


SCHMID et al. [9]

Schema 2.6



FERRIS et al. [11] / HEINZELMANN et al. [12]

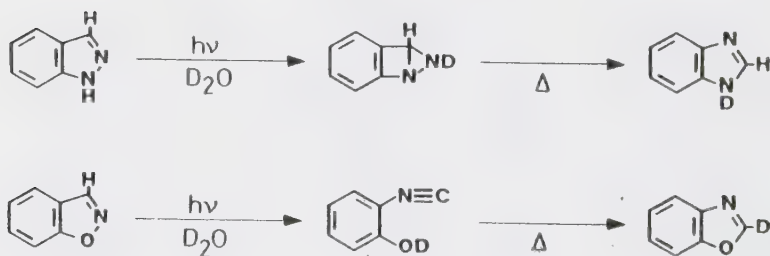


GRELLMANN et al. [13]

Lösungsmitteln Isomerisierung zu Salicylnitrilen 19, in polaren Medien aber Umwandlung zu Benzoxazolen 18. Die aufgrund von Tieftemperaturuntersuchungen [11-13] postulierten Reaktionsmechanismen sind in Schema 2.6 dargestellt.

Bestrahlungsexperimente in D_2O (Schema 2.7) zeigen, dass die Umwandlung 2 $\rightarrow$ 4 nach dem in Schema 2.3 dargestellten - für die Reaktion 1 $\rightarrow$ 4 nachgewiesenen - Mechanismus verläuft und nicht nach dem in Schema 2.6 gezeigten - für die formal analoge Reaktion 17 $\rightarrow$ 18 geltenden - Reaktionsschema: Während das aus Benzisoxazol gebildete

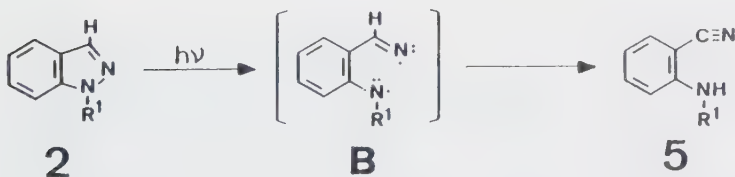
Schema 2.7



Benzoxazol am C-Atom des heterocyclischen Ringes quantitativ deuteriert erscheint [12] (das Proton an C(3) wird in der Isonitril-Zwischenstufe 21 ausgetauscht), ist nach entsprechender Bestrahlung des unsubstituierten Indazols weder im zurückisolierten Ausgangsmaterial noch im Benzimidazol ein D-Einbau festzustellen (in der Reaktionssequenz Indazol $\rightarrow$ 6 $\rightarrow$ Benzimidazol bleibt das Proton an C(3) gebunden und wird daher nicht durch D ausgetauscht). Die Bildung von 6 aus 2 wird offenbar durch eine H-Verschiebung von N(1) auf N(2) ermöglicht.

Auch die beiden Isomerisierungen 2 → 5 (Schema 2.4) und 17 → 19 (Schema 2.6) scheinen nach verschiedenen Mechanismen abzulaufen. Zwar sind in beiden Fällen keine Zwischenprodukte direkt nachzuweisen (vergl. [12]). Ketenimine des Typs 20 (Schema 2.6) können jedoch nach Bestrahlung von 3-substituierten Benzisoxazolen (die nicht zu Salicylnitrilen isomerisieren) spektroskopisch und aufgrund ihrer Abfangprodukte eindeutig identifiziert werden [12]. An C(3) alkylierte 1-H-Indazole sind jedoch im Gegensatz zu den entsprechenden Benzisoxazolen bemerkenswert photostabil [9]. Auch nach längerer Bestrahlung konnten keine Produkte isoliert werden, die als Folgeprodukte von Ketenimininen des Typs 20 aufgefasst werden können. Dieses negative Ergebnis deutet darauf hin, dass die Bildung der Benzonitrile 5 direkt aus einem sehr kurzlebigen diradikaloiden [37] Primärprodukt B erfolgt (Schema 2.8).

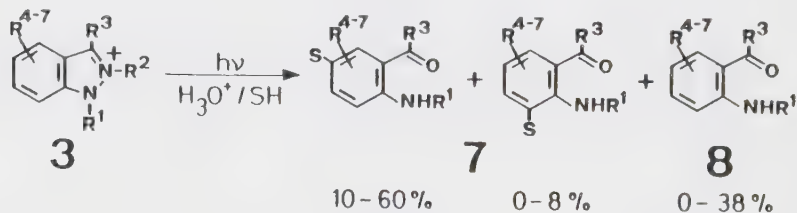
Schema 2.8



2.2. Photoreaktionen in sauren wässrigen Lösungen

In stark sauren wässrigen oder alkoholischen Lösungen werden sowohl aus 2-Alkyl- als auch aus 1-Alkyl-indazolen (die unter diesen Bedingungen beide in der protonierten Form 3 vorliegen) 2-Amino-acylbenzole der Struktur 7 und 8 gebildet [16-18] (Schema 2.9). Die in Kapitel 2.1. erwähnten Isomerisierungen werden unter diesen Bedingungen nicht beobachtet. Mit verschiedenen Derivaten verläuft auch diese Photoreaktion bei nicht zu hohen Umsetzungsgraden sehr sauber (Fig.2.5).

Schema 2.9



SCHMID et al. [16-18]

Dieselben Produkte entstehen bei der direkten Photolyse und bei der Thermolyse von 2-Azido-acylbenzolen 23 in saurer Lösung (Schema 2.10) [19-21]. Triplett-Sensibilisierung von 2-Azido-acetophenon in alkoholischer Lösung liefert dagegen nach BERWICK [22] ausschliesslich das den Produkten 8 entsprechende 2-Amino-acetophenon.

SCHMID et al. [16-18] nehmen in Analogie zu den zuletzt erwähnten Reaktionen an, dass der Primärschritt der Umwandlung 3 → 7 + 8 in einer Ringöffnung zum Nitreniumion 10a (Schema 2.11) besteht. Von aliphatischen Nitreniumionen ist bekannt [23], dass sie zwei

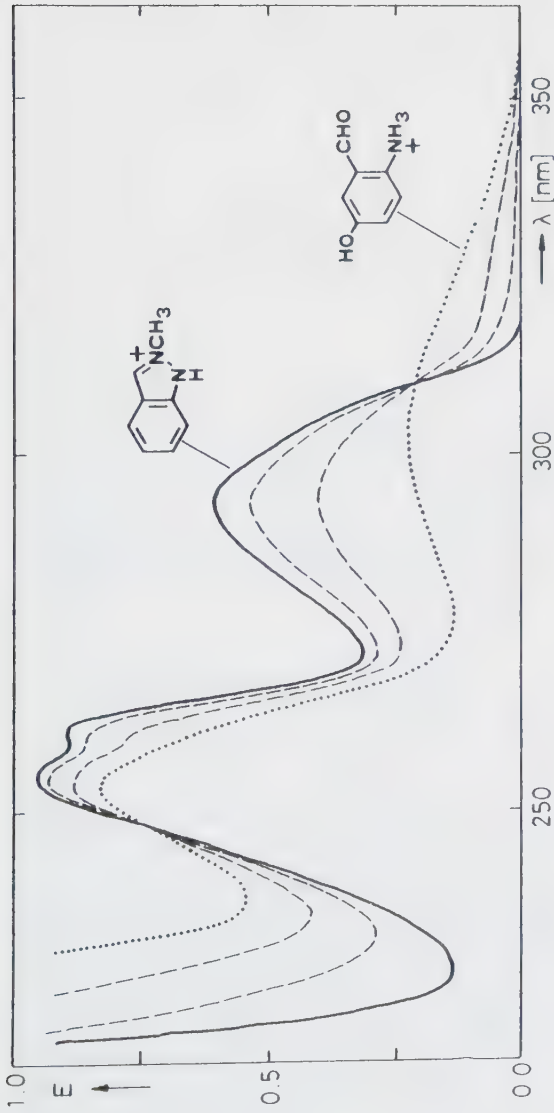
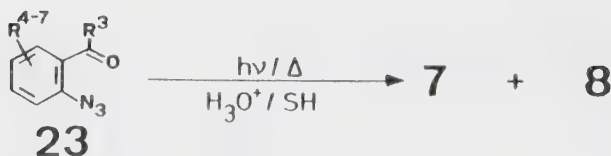


Fig.2.5

Verlauf der photochemischen Umwandlung von 2-Methylindazol zu 2-Amino-4-hydroxybenzaldehyd in saurer wässriger Lösung (in Schwefelsäure, Raumtemperatur). UV-Spektren des reinen Indazols in der protonierten Form (—) und des reinen, ebenfalls protonierten Produktes (.....) sowie nach verschiedenen Bestrahlungsintervallen (monochromatische Anregung bei 285 nm) aufgenommene Spektren (---). Die Umsetzung verläuft bis zu 50% ohne erkennbare Nebenreaktionen.

Schema 2.10



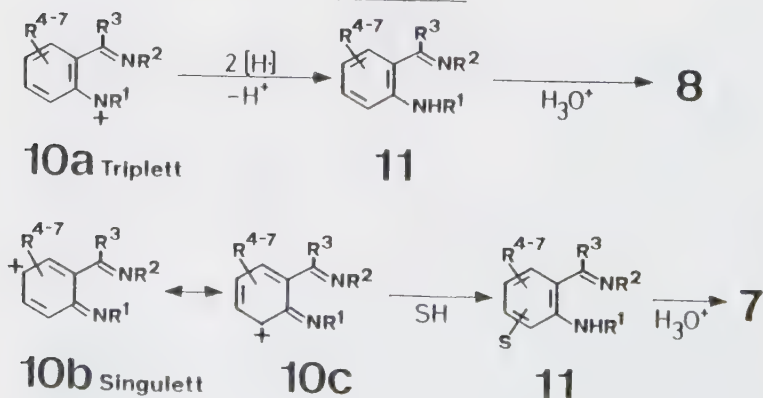
SCHMID et al [19 - 21]



BERWICK [22]

energetisch tiefliegende Zustände aufweisen: Einen Triplett-Grundzustand mit vorwiegend Radikalcharakter und einen Singulett-Zustand mit typischer Oniumionen-Reaktivität. Überträgt man diese Verhältnisse auf das Nitreniumion 10, so ist aus dem Triplett-Zustand eine

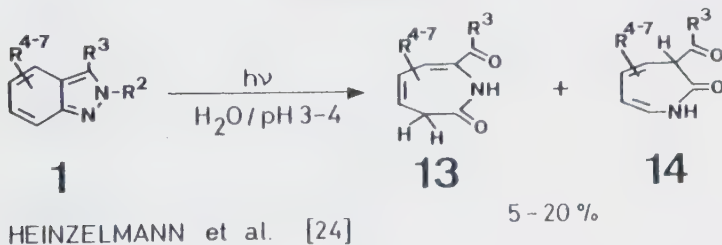
Schema 2.11



H-Abstraktion zum Imin 11 zu erwarten, während aus dem Singulett-Zustand über die mesomeren Strukturen 10b und 10c eine Substitution durch Lösungsmittelmolekeln stattfinden kann, die ebenfalls zu Iminen der Struktur 11 führt (Schema 2.11). Hydrolyse durch wässrige Säure liefert die Produkte 7 (aus dem S-Zustand) und 8 (aus dem T-Zustand).

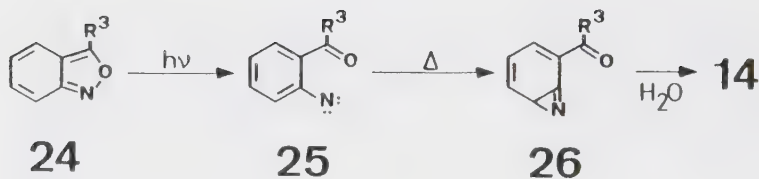
Bestrahlung von 2-Alkyl-indazolen in wässrigen Lösungen bei pH-Werten zwischen 3 und 4 ergibt neben geringen Mengen der schon beschriebenen Produkte 4, 7 und 8 hauptsächlich Azepinone der Strukturen 13 und 14 [24] (Schema 2.12).

Schema 2.12



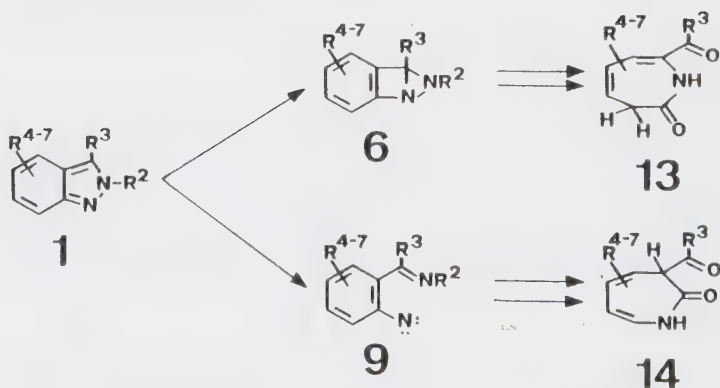
Azepinone der Struktur 14, nicht aber 13, werden auch bei der Bestrahlung von Anthranilen 24 in neutraler wässriger Lösung gebildet (Schema 2.13). OGATA et al. [25] konnten UV- und IR-spektroskopisch das Azanorcariadien-derivat 26 als Zwischenprodukt dieser Umwandlung nachweisen. Als Primärprodukt wird von den Autoren ein Nitren des Typs 25 vorgeschlagen. In analoger Weise könnten auch Indazole über entsprechende Nitrene 9 die Azepinone 14 bilden (Schema 2.14), wobei die primär vorliegende Imingruppierung unter den Reaktionsbedingungen durch wässrige Säure hydrolysiert wird.

Schema 2.13



OGATA et al. [25]

Schema 2.14



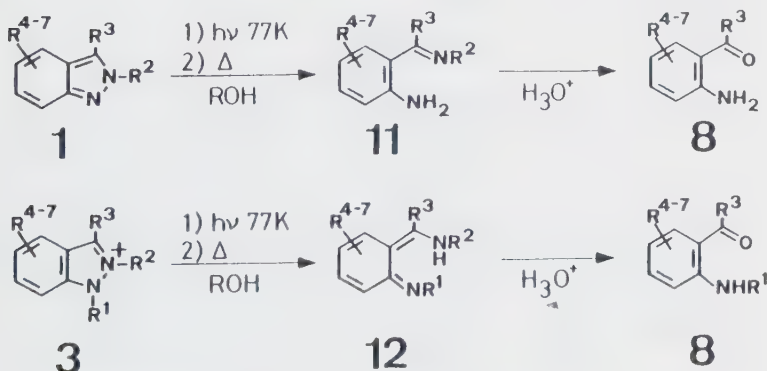
Durch kurzzeitige intensive Bestrahlung von Indazolen bei reduzierter Temperatur in n-Hexan (wobei wie in Kapitel 2.1. erwähnt das Zwischenprodukt 6 gebildet wird) und nachfolgende Zugabe wässriger Säure konnten Azepinone der Struktur 13, nicht aber 14 erzeugt werden [38]. 13 stellt somit ein thermisches Folgeprodukt des Zwischenproduktes 6 dar. Die beiden isomeren Azepinone scheinen demnach nach unterschiedlichen Mechanismen gebildet zu werden (Schema 2.14).

2.3. Photochemie bei tiefen Temperaturen

Bestrahlung von 2-Alkyl-indazolen bei 77 K in Lösungsmittelgläsern (Äthanol, EPA) liefert nicht die Zwischenprodukte 6 sondern wesentlich längerwellig absorbierende Produkte (Fig.2.6). Diese konnten nicht isoliert werden, sondern ergaben beim Aufarbeiten die bereits unter anderen Bestrahlungsbedingungen (Kapitel 2.2) erhaltenen 2-Amino-acylbenzole 8. Aufgrund der spektroskopischen Daten und der chemischen Eigenschaften wurde diesen Tieftemperaturprodukten die in Schema 2.15 angegebene, ebenfalls schon früher für die Vorläufer von 8 vorgeschlagene (Schema 2.11) Struktur 11 zugeordnet [26].

Produkte des Typs 8 wurden auch nach Tieftemperaturbestrahlung von Indazolen in saurer Lösung (Äthanol/ H_2SO_4) und nach entsprechender Bestrahlung von 2-Äthyl-1-methyl-indazolium-tetrafluoroborat in reinem Äthanol isoliert. In diesen Fällen ist ein gelbes Primärprodukt

Schema 2.15

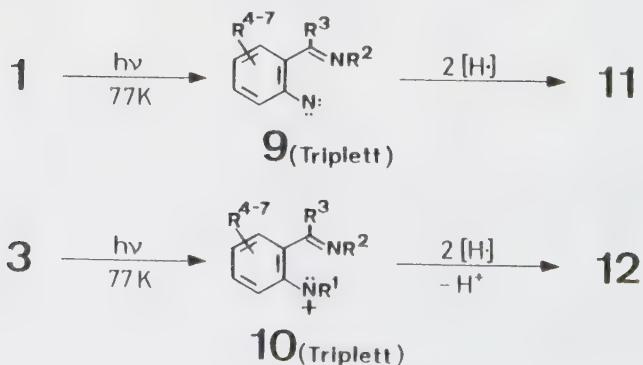


HEINZELMANN [26]

zu beobachten, das eine noch wesentlich längerwellige Absorption aufweist als 11 (Fig.2.7). In Analogie zu Salicylanilen, die sehr ähnliche Verhalten zeigen [27], [28], konnte dieses Produkt als chinoides Tautomeres 12 (Schema 2.15) identifiziert werden. Die Bildung von 12 erfolgt aus 11 säurekatalysiert und reversibel, wie durch Zugabe trockener Säure zu 11 bzw. Neutralisation der Lösungen von 12 gezeigt werden kann (Fig.2.6 und Fig.2.7). Bei tiefer Temperatur entsteht 12 auch photochemisch aus 11, welches beim Erwärmen wieder zurückgebildet wird. Ein bei Bestrahlung von 2-Alkyl-indazolen bei 77 K auch von anderen Autoren [15] beobachtetes gelbes "Zwischenprodukt" ist auf diese Photochromie von 11 zurückzuführen [26].

Als Mechanismus für die Bildung der Imine 11 aus den Indazolen kommt der bereits in Kapitel 2.2. vorgeschlagene Weg über ein Nitren 9 bzw. Nitreniumion 10 in Frage. Beide Spezies können aus ihrem Triplett-Grundzustand durch zweimalige H-Abstraktion aus dem Lösungsmittel zu den gefundenen Aminen führen (Schema 2.16).

Schema 2.16



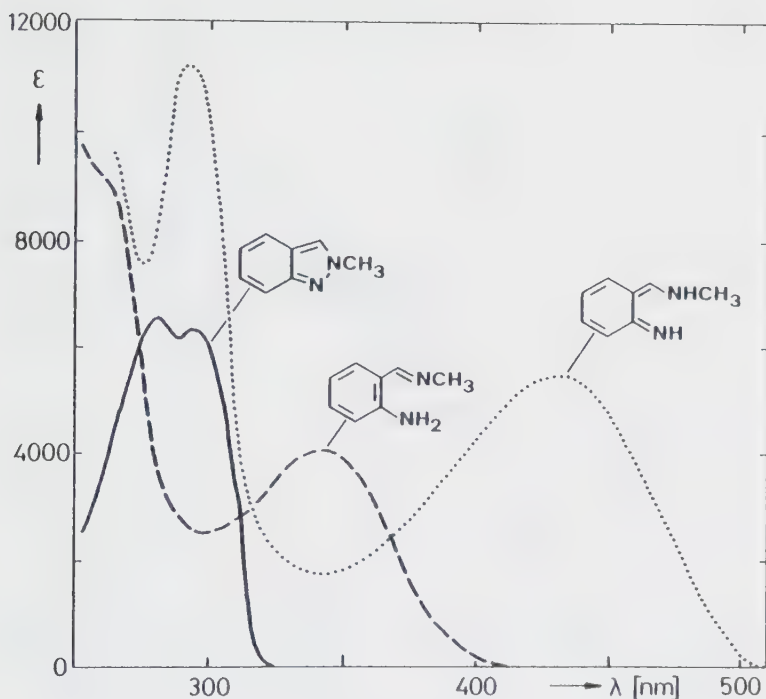


Fig.2.6

Tieftemperatur-Photochemie von 2-Methyl-indazol 1a in wasserfreiem Äthanol.

— Absorptionsspektrum von 1a

---- Spektrum des bei 77 K gebildeten, in wasserfreier Lösung auch bei Raumtemperatur relativ stabilen Produktes 11

. . . Bei Zugabe trockener Salzsäure zur bestrahlten Lösung gebildetes Produkt 12

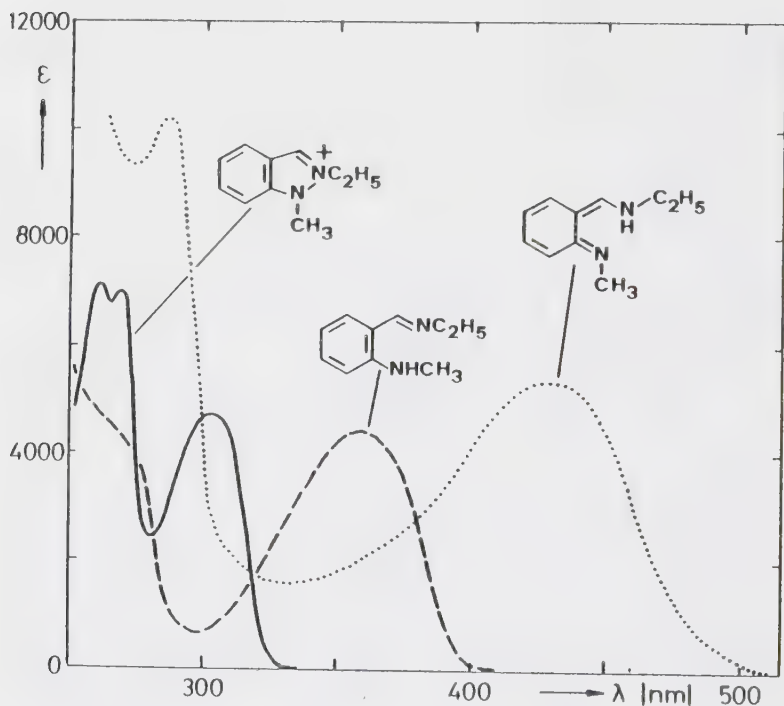


Fig.2.7

Tieftemperatur-Photochemie von 2-Äthyl-1-methyl-indazolium-tetrafluoroborat (EMI) in wasserfreiem Äthanol.

— UV-Spektrum von EMI

..... Bei Bestrahlung bei 77 K gebildetes, in diesem Medium auch bei Raumtemperatur stabiles Produkt 12

---- Durch Neutralisation der bestrahlten Lösung erhaltenes Produkt 11

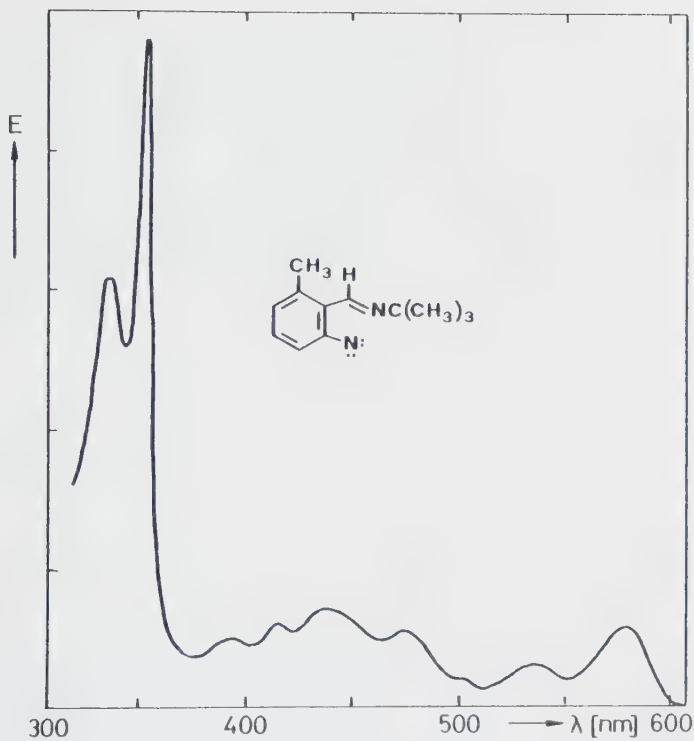


Fig. 2.8

Tiefemperatur-Photochemie von 2-t-Butyl-4-methyl-indazol 1p in 3-Methyl-pentan.

UV-Spektrum des bei 77 K gebildeten Photoproduktes, dem die angegebene Struktur eines Arylnitrens zugeschrieben werden kann.

Werden die Tieftemperaturbestrahlungen von 2-Alkyl-indazolen in Lösungsmitteln durchgeführt, die schlechte Substrate für H-Abstraktion darstellen (Kohlenwasserstoffe), so ist ein sehr langwellig absorbierendes Primärprodukt zu beobachten, das schon bei schwacher Erwärmung in das entsprechende Imin 11 übergeht. UV-Spektrum (Fig.2.8) und Reaktivität dieses Primärproduktes sind mit der Nitren-Struktur 9 vereinbar (vergl. [44]).

2.4. Reaktionen in chlorierten Lösungsmitteln

In chlorierten Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Trichlor-trifluor-äthan (Frigen 113) etc. finden keine Isomerisierungen von Indazolen zu Benzimidazolen bzw. Benzonitrilen statt [29]. Aus 2-Alkyl-indazolen werden in Gegenwart von Luftsauerstoff als Hauptprodukte Formyl-indazole des Typs 15 (Schema 2.17) gebildet (vergl. auch Fig.2.9). 2-Methyl-derivate liefern zudem in geringeren Ausbeuten die entsprechenden 1-H-Indazole 2.

Bestrahlung von 1-Methyl-indazolen in den erwähnten Lösungsmitteln ergab ebenfalls die entsprechenden 1-H-Indazole, jedoch keine isolierbaren Formyl-derivate. In diesem Falle wurden dafür verschiedene, durch Lösungsmittelfragmente substituierte Indazolderivate nachgewiesen (Schema 2.18).

Massen- und IR-spektroskopische Analysen der Reaktionslösungen unmittelbar nach Bestrahlung von 2-Methyl- und 1-Methyl-derivaten liessen in beiden Fällen keine 1-H-Indazole erkennen. Dafür fanden sich Verbindungen, die als N-Formyl-derivate 16 (Schema 2.19) identifiziert werden konnten. Es kann daher angenommen werden, dass

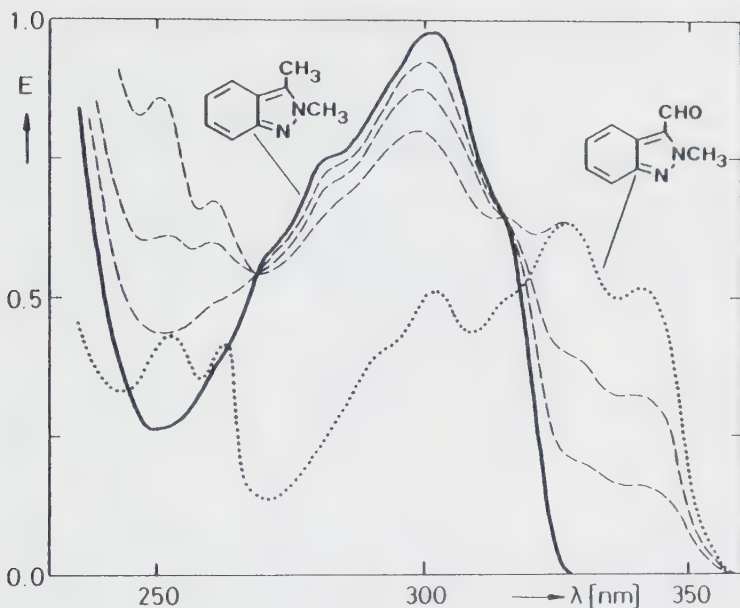


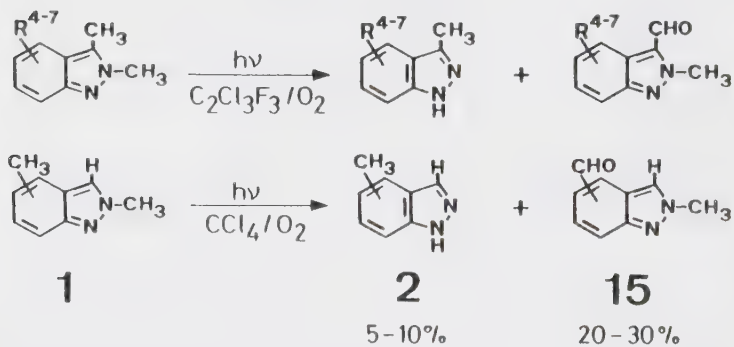
Fig.2.9

Verlauf der photochemischen Umwandlung von 2,3-Dimethylindazol 1h in nicht ausgegastem Frigen 113 (Raumtemperatur, monochromatische Anregung bei 310 nm).

Neben dem UV-Spektrum des isolierten Hauptproduktes (.....) sind die Spektren vor der Bestrahlung (—) und nach verschiedenen Bestrahlungsintervallen (---) eingezeichnet. Das nach nahezu vollständiger Umsetzung erhaltene Spektrum entspricht im langwelligen Teil der Absorption des Hauptproduktes. Die Abweichungen im kurzwelligen Teil sind auf ca. 35% Nebenreaktionen zurückzuführen.

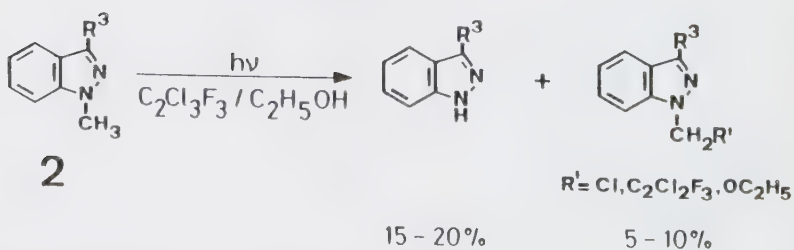
die 1-H-Indazole aus den N-Formyl-Verbindungen beim Aufarbeiten gebildet werden (Schema 2.19).

Schema 2.17



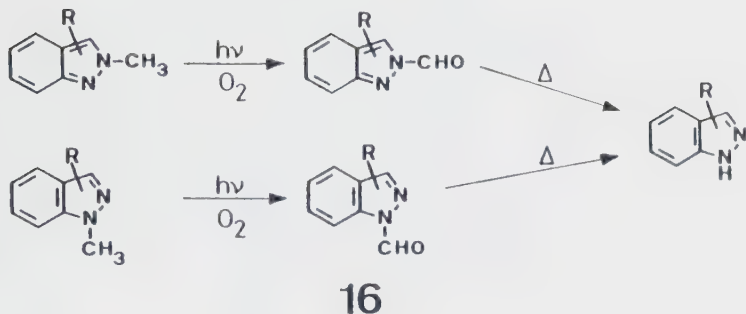
HEINZELMANN et al. [29]

Schema 2.18



HEINZELMANN et al. [29]

Schema 2.19



Für diesen Mechanismus spricht auch die Beobachtung, dass in Abwesenheit von Luftsauerstoff keine 1-H-Indazole, sondern ausschliesslich die erwähnten, durch Lösungsmittelfragmente substituierten Derivate entstehen.

Die Oxidationen finden mit allerdings meist sehr geringen Ausbeuten auch bei Bestrahlung in nicht ausgegastem Hexan statt. Nur 2-*t*-Butyl-4-methyl-indazol 1p und 2,5,7-Trimethyl-indazol 1k liefern dabei die entsprechenden Formyl-indazole in relativ guten präparativen Ausbeuten. 2-Alkyl-indazole können jedoch allgemein bei reduzierter Temperatur in O₂-gesättigten Lösungen mit guten Ausbeuten oxidiert werden (Fig.2.10). Die Anwesenheit chlorierter Lösungsmittel ist demnach für die beschriebenen Reaktionen nicht notwendig, führt jedoch zu einer starken Beschleunigung der Reaktion.

Oxidationen von Methylgruppen zu Formylgruppen sind für Tropinon [30], [31] und 1-(*p*-Nitrophenyl)-indazole [32], [33] beschrieben worden. Die Autoren nehmen übereinstim-

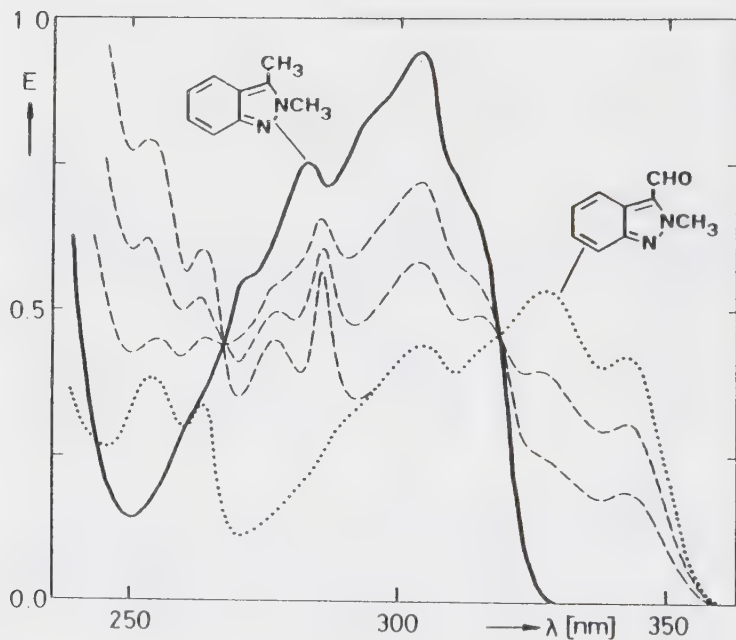


Fig.2.10

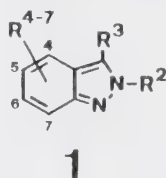
Verlauf der photochemischen Umwandlung von 2,3-Dimethylindazol 1h in O_2 -gesättigtem n-Hexan bei 193 K (monochromatische Anregung bei 310 nm).

Neben dem UV-Spektrum des 3-Formyl-2-methylindazols (.....) sind die Spektren vor der Bestrahlung (—) und nach verschiedenen Bestrahlungsintervallen (----) eingezeichnet. Das nach nahezu vollständigem Umsatz erhaltene Absorptionsspektrum entspricht einer Lösungszusammensetzung von 60% Formylderivat und 40% Benzimidazol.

mend an, dass es sich dabei um Reaktionen von C-Radikalen mit molekularem Sauerstoff und nicht um eine Reaktion von $^1\Delta_g$ -Sauerstoff mit den Substraten im Grundzustand handelt. Auch die vorliegenden Oxidationen können mit thermisch erzeugtem Singulett-Sauerstoff bzw. durch Sensibilisierung mit Farbstoffen, die als effiziente Sauerstoff-Sensibilisatoren gelten, nicht induziert werden. Dieser Befund spricht ebenfalls für den erwähnten Radikalmechanismus.

Tabelle 2.1

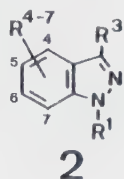
2-R-Indazole der Struktur 1, deren photochemische Reaktivität untersucht wurde.



Formel Nr.	R ²	R ³	R ⁴⁻⁷	Bildung von <u>4</u>
1a	Methyl	H	H	+
1b	Äthyl	H	H	+
1c	iso-Propyl	H	H	+
1d	t-Butyl	H	H	+
1e	Benzyl	H	H	+
1f	Diphenylmethyl	H	H	+
1g	Phenyl	H	H	-
1h	Methyl	Methyl	H	+
1i	Methyl	H	4-Methyl	+
1j	Methyl	Methyl	4,6-Dimethyl	+
1k	Methyl	H	5,7-Dimethyl	+
1l	Methyl	H	5-Methyl	+
1m	Methyl	H	6-Methyl	+
1n	Äthyl	H	6-Methyl	+
1o	iso-Propyl	H	4-Methyl	+
1p	t-Butyl	H	4-Methyl	-
1q	Methyl	tetrahydro-benz [c,d]		-
1r	Methyl	H	Benz [e]	-
1s	Methyl	Methyl	Benz [f]	-
1t	Methyl	H	Benz [g]	-

Tabelle 2.2

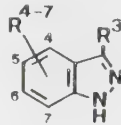
1-R-Indazole der Struktur 2, deren photochemische Reaktivität untersucht wurde.



Formel Nr.	R ¹	R ³	R ⁴⁻⁷	Bildung von <u>5</u>
2l	Methyl	H	H	+
2m	Methyl	Methyl	H	-
2n	Methyl	H	4-Methyl	+
2o	Methyl	H	5-Methyl	+
2p	Methyl	H	6-Methyl	+
2q	Methyl	H	7-Methyl	+
2r	Methyl	H	5,7-Dimethyl	+
2s	Methyl	Methyl	4,6-Dimethyl	+
2t	Methyl	Phenyl	H	-
2u	Äthyl	H	H	+
2v	iso-Propyl	H	H	+
2w	t-Butyl	H	H	+
2x	Benzyl	H	H	+
2y	Diphenylmethyl	H	H	+
2z	Phenyl	H	H	-

Tabelle 2.3

1-H-Indazole der Struktur 2, deren photochemische Reaktivität untersucht wurde.



2

Formel Nr.	R^3	R^{4-7}	Bildung von <u>5</u>	Bildung von <u>4</u>
2a	H	H	+	+
2b	Methyl	H	-	+
2c	H	4-Methyl	+	+
2d	H	5-Methyl	+	+
2e	H	6-Methyl	+	+
2f	H	7-Methyl	+	+
2g	H	5,6-Dimethyl	+	+
2h	H	5,7-Dimethyl	+	+
2i	Äthyl	H	-	+
2j	H	5,7-Di-t-butyl	+	+
2k	Phenyl	H	-	-

3. QUANTENAUSBEUTEN PHOTOCHEMISCHER REAKTIONEN UND PHOTOPHYSIKALISCHER DESAKTIVIERUNGSPROZESSE

Die in den voranstehenden Kapiteln beschriebenen photochemischen Umsetzungen wurden unter Bedingungen untersucht, die bezüglich der chemischen Ausbeuten der zu untersuchenden Reaktionsprodukte optimiert worden waren. Die entsprechenden Quantenausbeuten dagegen wurden in Funktion der zur Optimierung verwendeten Parameter bestimmt, um Aufschluss über die für den Übergang zwischen unterschiedlichen Reaktionsweisen verantwortlichen Mechanismen zu erhalten.

Neben den Quantenausbeuten für die Bildung der verschiedenen Reaktionsprodukte und für die Umsetzung der Ausgangsprodukte wurden auch die Quantenausbeuten von Fluoreszenz und Intersystem-Crossing gemessen. Diese Untersuchungen lassen Rückschlüsse auf den Verlauf der Reaktionen vor Erreichen des jeweils ersten nachgewiesenen Grundzustands-Produktes zu und führten zu einer entsprechenden Verfeinerung der aufgrund der präparativen Untersuchungen in Kapitel 2 postulierten Mechanismen. Durch quantitative Analyse des Verlaufs der verschiedenen Quantenausbeuten als Funktion der in diesen detaillierten Reaktionsmechanismen enthaltenen kinetischen Konstanten konnten auch Aussagen über zusätzliche, nicht direkt messbare strahlungslose Desaktivierungsprozesse gewonnen werden.

Die Messergebnisse und Analysen sind in den folgenden Kapiteln - nach den jeweils variierten Reaktionsparametern geordnet - dargestellt.

3.1. Abhängigkeit der Reaktions- und Fluoreszenzquantenausbeuten von der Anregungswellenlänge

Höher angeregte Molekülzustände desaktivieren in kondensierter Phase normalerweise in wenigen Picosekunden durch "interne Konversion" und Abgabe überschüssiger Schwingungsenergie an die Umgebung zum niedrigsten Schwingungszustand des tiefsten angeregten Elektronenzustandes. Nur sehr schnelle Prozesse können mit dieser Desaktivierung konkurrieren und mit nennenswerter Quantenausbeute aus höher angeregten Zuständen ablaufen. Dies gilt z.B. für gewisse nur mit geringer Änderung der Kernkoordinaten verbundene Fragmentierungsreaktionen, deren Quantenausbeuten daher von der Anregungswellenlänge abhängen [34],[35], vergl. auch [10]. Fluoreszenzemission und die meisten Photoreaktionen dagegen gehen unabhängig von der Anregungsenergie vom thermisch relaxierten tiefsten angeregten Molekülzustand aus (Regeln von Kasha und Vavilov).

Eine Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Anregungswellenlänge kommt aber auch bei Gültigkeit der erwähnten Regeln zustande, wenn mehrere aufeinanderfolgende oder parallel verlaufende Photoprozesse an der Reaktion beteiligt sind. Die Identifizierung dieser trivialen (durch unterschiedliche Absorptionsspektren bedingten) Wellenlängenabhängigkeiten gelingt durch einfache Zusatzexperimente: Photochemische Folgereaktionen langlebiger Zwischenprodukte führen zu einer Induktionsperiode für die Bildung der Produkte, während Sekundärreaktionen kurzlebiger Zwischenstufen eine Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Anregungsintensität zur Folge haben. In vielen Fällen lässt sich zudem das "Anregungsspektrum" der untersuchten Reaktion als Absorptionsspektrum eines Zwischenproduktes identifizieren.

Untersuchungen an 1-Alkyl-indazolen: 1-Methyl-indazol liefert neben 2-Methylamino-benzonitril (vergl. Schema 2.8) verschiedene Nebenprodukte, welche bei langwelliger Bestrahlung überwiegen. Gute chemische Ausbeuten an Benzonitril 5 werden dagegen bei kurzwelliger Anregung erzielt. Die untersuchten Lösungen wurden für diese Experimente nicht ausgegast. Der überwiegende Teil der Nebenreaktionen besteht daher in der in Kapitel 2.4 beschriebenen Oxidation. In O_2 -freien Lösungen sinkt dementsprechend die Ausbeute an Nebenprodukten beträchtlich. ϕ_5 wird dagegen wie auch die Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F durch O_2 nur wenig beeinflusst. Dieses Ergebnis weist - in Übereinstimmung mit Experimenten von FERRIS et al. [15] - auf einen Singulett-Reaktionsweg hin.

Quantitative Untersuchungen zeigen, dass die erwähnte Wellenlängenabhängigkeit des Reaktionsverlaufs darauf zurückzuführen ist, dass die Quantenausbeute ϕ_5 für die Bildung des Benzonitrils mit zunehmender Anregungsenergie stark ansteigt, während die Bildung der Nebenprodukte leicht abnimmt (Fig. 3.1). Auch bei Bestrahlung von 1-t-Butyl-indazol, welches selbst in Gegenwart von Sauerstoff kaum Nebenreaktionen zeigt, ist ein markanter Anstieg von ϕ_5 mit abnehmender Anregungswellenlänge festzustellen (Fig. 3.2). In beiden Fällen zeigt das "Anregungsspektrum" einen monotonen, unstrukturierten Verlauf, der keine Korrelation mit dem UV-Spektrum des Eduktes oder eines hypothetischen Zwischenproduktes erlaubt. Die Bildung des Benzonitrils 5 verläuft zudem ohne jede Induktionsperiode, und ϕ_5 ist unabhängig von der Anregungsintensität. Die Fluoreszenzquantenausbeuten der untersuchten Indazole zeigen eine zwar schwache, jedoch signifikante Abnahme mit zunehmender Anregungsenergie (Fig. 3.1 und 3.2).

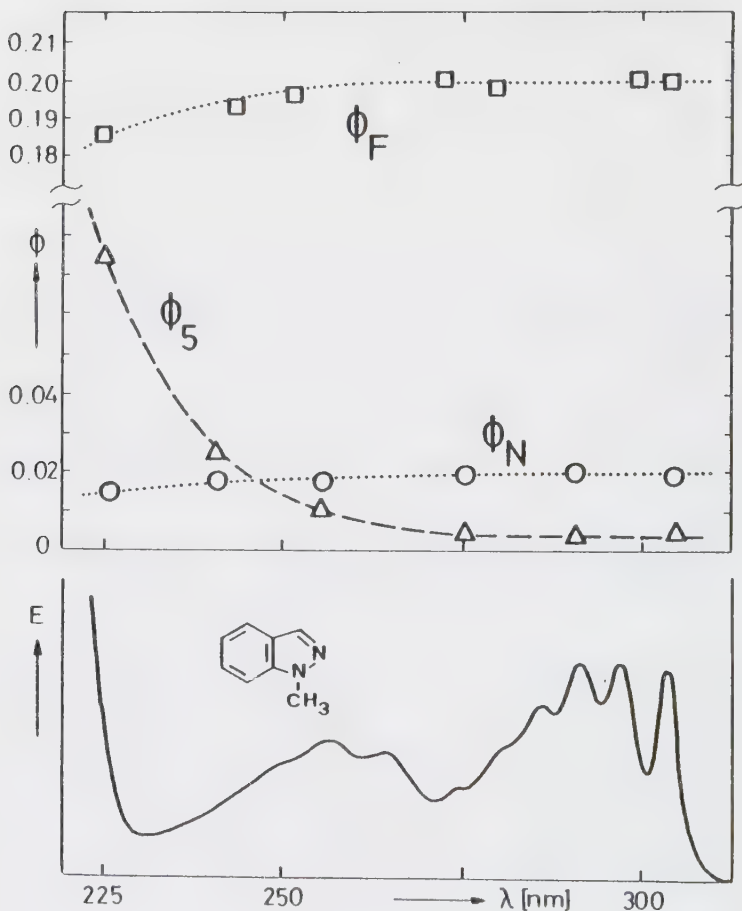


Fig.3.1

UV-Spektrum von 1-Methyl-indazol (n-Hexan, Raumtemperatur) und Quantenausbeuten für Fluoreszenz (ϕ_F), Bildung von 2-Methylamino-benzonitril (ϕ_5) und Bildung von Nebenprodukten (ϕ_N) bei Bestrahlung mit monochromatischem Licht verschiedener Wellenlängen.

.... Berechnete Kurven für $\phi_\lambda = \phi_{305\text{nm}}(1-\phi_5)$

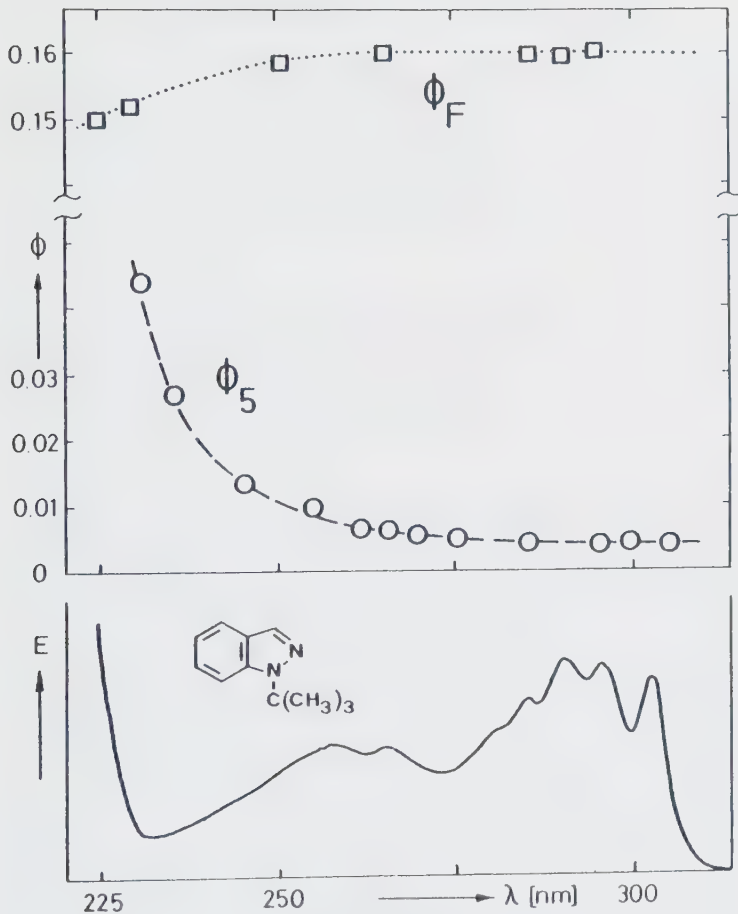


Fig. 3.2

UV-Spektrum von 1-t-Butylindazol (n-Hexan, Raumtemperatur) sowie Quantenausbeuten für Fluoreszenz (ϕ_F) und Bildung von 2-t-Butylamino-benzonitril (ϕ_5) bei Bestrahlung mit monochromatischem Licht verschiedener Wellenlängen.

.... Berechnete Kurve für $\phi_\lambda = \phi_{305 \text{ nm}} (1 - \phi_5)$

FISCHER [35] deutete ähnliche Befunde an Chromenen mit der Annahme, dass aus höher angeregten vibratorischen Zuständen photochemische Reaktionen ablaufen, die mit der internen Konversion konkurrieren können. Da die interne Konversion in einer Kaskade über alle Vibrationszustände abläuft, setzt sich die Reaktionsquantenausbeute bei Anregung des i -ten Vibrationszustandes additiv aus den i Teilreaktionen zusammen. Dies führt zu der beobachteten stetigen Zunahme von ϕ_R mit zunehmender Anregungsenergie.

Da trotz der offenbar sehr schnellen Photoreaktion (Konkurrenz zur internen Konversion) eine deutliche Fluoreszenz zu beobachten ist, muss angenommen werden, dass eine Aktivierungsenergie die Reaktion aus dem tiefsten Vibrationszustand von S_1 hinreichend verlangsamt. Eine auf dem oben erwähnten Mechanismus beruhende Zunahme der Reaktionsquantenausbeute ist in diesem Falle erst bei einer Überschuss-Anregungsenergie in der Größenordnung dieser Aktivierungsenergie zu erwarten. Tatsächlich sind die von uns gemessenen Reaktionsquantenausbeuten im langwelligen Teil praktisch konstant (Fig. 3.1 und 3.2). Aus den entsprechenden Wellenlängenintervallen lassen sich Aktivierungsenergien von 30 - 40 kJ/mol abschätzen. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den aus der Temperaturabhängigkeit von Fluoreszenz und Photochemie abgeleiteten Daten (Kapitel 3.4).

Bezeichnet man mit ϕ^O die jeweilige Quantenausbeute bei Anregung in die längstwellige Absorptionsbande, so verhalten sich sowohl die Fluoreszenzquantenausbeute als auch die Quantenausbeute der Nebenreaktionen wie $\phi^O(1-\phi_5)$ (berechnete Kurven in den beiden Abbildungen). Daraus muss geschlossen werden, dass die hier als Nebenreaktion auftretende Oxidation eine Singulett-Reaktion darstellt. Der Befund bedeutet aber auch, dass der

experimentelle Wert für ϕ_5 mit der Quantenausbeute für die erwähnte, auch aus höheren Schwingungszuständen ablaufende Primärreaktion identisch ist.

Die bei der Umwandlung $\underline{2} \rightarrow \underline{5}$ notwendige H-Verschiebung dürfte nicht schnell genug ablaufen, um für die beobachtete Wellenlängenabhängigkeit verantwortlich zu sein (vergl. Einleitung zu diesem Kapitel). Die Ringöffnung zum in Kapitel 2.1 (Schema 2.8) vorgeschlagenen diradikaloiden Primärprodukt B stellt dagegen ohne Zweifel einen sehr schnellen Prozess dar. Aufgrund der oben erwähnten Beziehung zwischen ϕ_F und ϕ_5 muss angenommen werden, dass diese Primärreaktion irreversibel verläuft. Die geringe Quantenausbeute für die Umwandlung $\underline{2} \rightarrow \underline{5}$ kann daher nicht, wie von FERRIS et al. [15] vorgeschlagen, auf eine effiziente Rückreaktion aus B zurückzuführen sein.

Untersuchungen an protonierten Indazolen: Formal kann für die in saurer wässriger Lösung stattfindende Umwandlung protonierter Indazole in die Acylbenzole $\underline{7}$ und $\underline{8}$ (Schema 2.9) eine analoge Primärreaktion postuliert werden wie für die eben behandelte Reaktion $\underline{2} \rightarrow \underline{5}$: Öffnung der Bindung zwischen N(1) und N(2) zum Nitreniumion $\underline{10}$ (Schema 2.11). Auch dieser Primärprozess sollte sehr schnell ablaufen können. Untersuchungen an drei Derivaten (1-Methyl- und 2-Methyl-indazol in protonierter Form sowie 2-Äthyl-1-methyl-indazolium-tetrafluoroborat) zeigen jedoch keine signifikante Änderung der Quantenausbeuten ϕ_{-3} (da mehrere Produkte gebildet werden, wurde in diesen Fällen die Abnahme des Ausgangsproduktes gemessen). Auch die Fluoreszenzquantenausbeuten sind innerhalb der experimentellen Fehler konstant.

Die Messresultate sind für das protonierte 2-Methyl-indazol in Fig.3.3 dargestellt. Für 1-Methyl-indazol

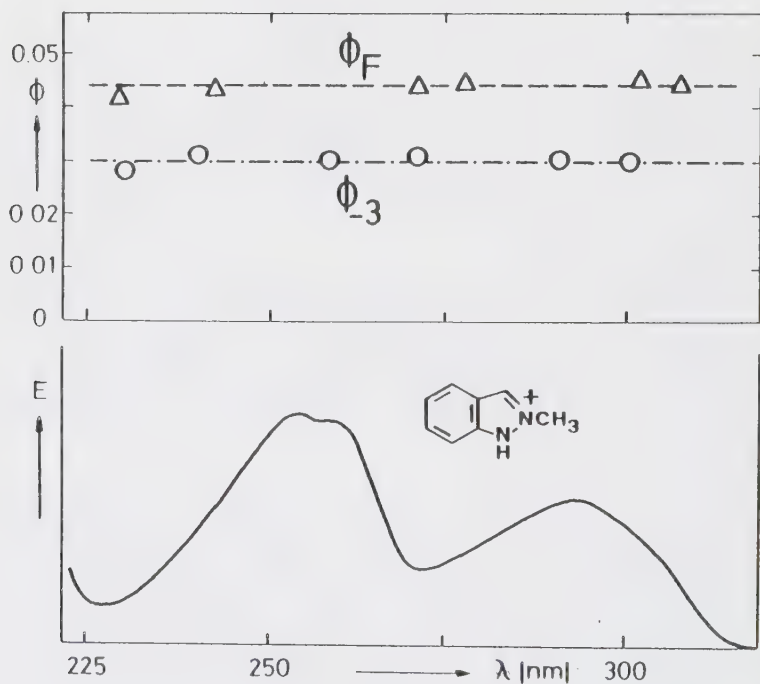


Fig.3.3

UV-Spektrum von 2-Methyl-indazol (Raumtemperatur, 1N Schwefelsäure) sowie Quantenausbeuten für Fluoreszenz (ϕ_F) und Abnahme des Eduktes (ϕ_{-3}) bei Bestrahlung mit monochromatischem Licht verschiedener Wellenlängen.

betragen die entsprechenden, ebenfalls wellenlängen-unabhängigen Werte $\phi_{-3} = 0.16$ und $\phi_F = 0.13$ und für das Dialkyl-derivat $\phi_{-3} = 0.003$, $\phi_F = 0.05$.

Untersuchungen an 2-Alkyl-indazolen: Im Gegensatz zu den beiden vorher behandelten Reaktionen ist die Umwandlung von 2-Alkyl-indazolen zu den tricyclischen Zwischenprodukten 6 (Schema 2.2) von erheblichen Kernverschiebungen begleitet. Eine wellenlängenabhängige Quantenausbeute ist daher von vornherein nicht wahrscheinlich (vergl. [10]).

Das erwähnte Zwischenprodukt 6 kann jedoch photochemisch in das Ausgangsprodukt zurückverwandelt werden. Die Quantenausbeute ϕ_{-6} für diese Photoreaktion wurde z.B. am 2,3-Dimethyl-derivat zu 0,71 bestimmt [14], während bei Raumtemperatur die Quantenausbeute ϕ_6 für die Bildung von 6 aus dem entsprechenden Indazol 1 lediglich 0,08 beträgt. Da 6 wesentlich kürzerwellig absorbiert als 1 (vergl. Fig.2.3), könnte sich diese Rückreaktion in einer Abnahme der Quantenausbeute ϕ_6 bei kurzwelliger Anregung auswirken. Unter den üblichen Vorsichtsmassnahmen (nicht zu hohe Anregungsintensität und gute Durchmischung der Reaktionslösung) findet man jedoch konstante Reaktionsquantenausbeuten. Das Zwischenprodukt 6 liegt also unter den erwähnten Bedingungen in so geringer stationärer Konzentration vor, dass eine sekundäre Anregung von 6 vernachlässigbar ist. Das Ergebnis zeigt aber auch, dass die primäre Reaktion 1-6, wie erwartet, nicht von der Anregungswellenlänge abhängt. Dies wird auch durch eine konstante ^a Fluoreszenzquantenausbeute bestätigt.

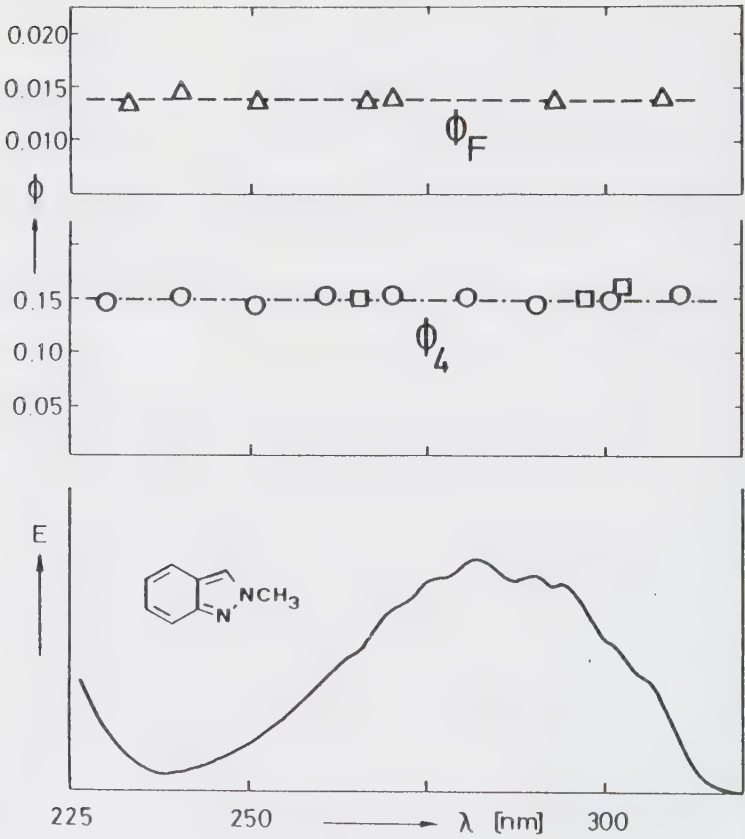


Fig.3.4

UV-Spektrum von 2-Methyl-indazol (n-Hexan, Raumtemperatur) sowie Quantenausbeuten für Fluoreszenz (Φ_F) und Bildung von 1-Methyl-benzimidazol (Φ_4) bei Bestrahlung mit monochromatischem Licht verschiedener Wellenlänge (□ Literaturwerte nach DUROIS [36]).

Entsprechende Untersuchungen an einer Reihe von 2-Alkyl-derivaten zeigten dieselben Ergebnisse. In Fig.3.4 sind als Beispiel die experimentellen Werte für 2-Methyl-indazol dargestellt.

3.2. Abhängigkeit der Quantenausbeuten photochemischer Reaktionen von der Protonenkonzentration

Wie in Kapitel 2 gezeigt wurde, hängt der Verlauf der Photoreaktionen von Indazolen in wässrigen Lösungen stark von deren pH-Wert ab. Zur Interpretation dieses Verhaltens können Säure-Basen-Gleichgewichte der Reaktanden und allfälliger Zwischenprodukte herangezogen werden. DUBOIS [36] führte z.B. das Verschwinden der Isomerisierung von 2-Alkyl-indazolen 1 zu Benzimidazolen 2 in schwach saurem Milieu auf die Protonierung eines Zwischenproduktes zurück, das er allerdings nicht direkt nachweisen konnte. SCHMID et al. [16-18] schrieben die Bildung der 2-Amino-acylbenzole 7 in stark sauren Lösungen den protonierten Indazolen 3 zu.

Bekanntlich können sich Protonierungsgleichgewichte auch im Falle kurzlebiger angeregter Moleküle einstellen. Für eine quantitative Analyse der pH-Abhängigkeit photochemischer Reaktionen ist deshalb zu berücksichtigen, dass die Säuredissoziationskonstanten angeregter Zustände erheblich von denjenigen des Grundzustandes abweichen können.

Die pK_a -Werte von S_0 (Grundzustand) und S_1 (tiefster angeregter Singulett-Zustand) lassen sich einfach aus der pH-Abhängigkeit von Absorptions- und Fluoreszenzspektren bestimmen (vergl. Fig.3.5). Entsprechende Untersuchungen

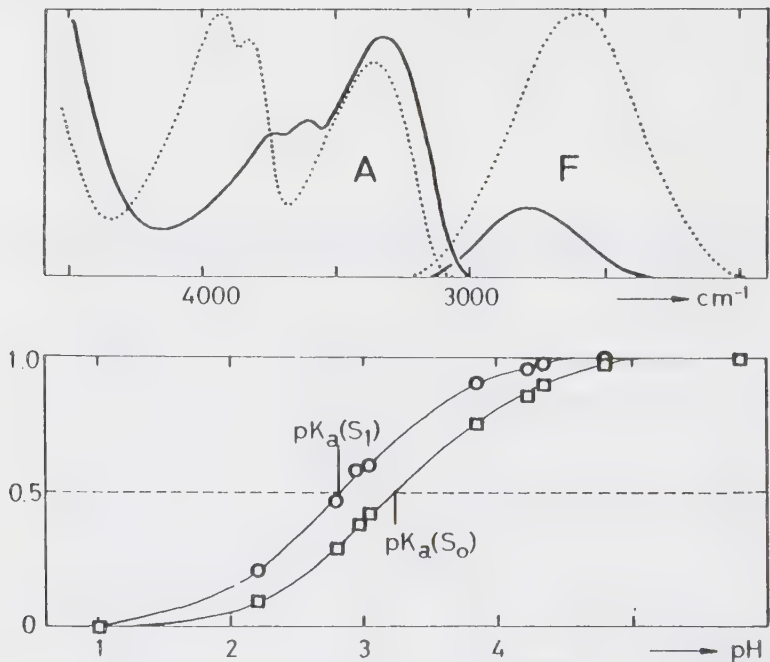


Fig.3.5

2,3-Dimethyl-indazol: Bestimmung von pK_a -Werten aus Absorptions- (A) und Fluoreszenz-Spektren (F).

— Spektren der neutralen Form

..... Spektren der protonierten Form

□ Verlauf der optischen Dichte bei 250 nm in Funktion des pH-Wertes

○ Verlauf der Fluoreszenzintensität bei Anregung in einem isosbestischen Punkt der Absorptions-spektren.

Tabelle 3.1

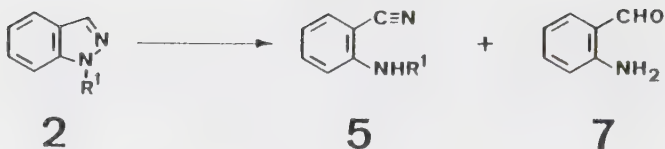
Säuredissoziationskonstanten des Grundzustandes S_0 und des fluoreszierenden Singulett-Zustandes S_1 von Indazol-derivaten (Raumtemperatur, $\pm 0,2$ Einheiten).

Indazol	$pK_a(S_0)$	$pK_a(S_1)$
2-Methyl- (1a)	2,0	2,2
2,3-Dimethyl- (1h)	3,2	2,8
2-t-Butyl- (1d)	2,2	2,8
2,3,4,6-Tetramethyl- (1j)	3,5	3,4
2,5,7-Trimethyl- (1k)	2,6	3,1
2-Methyl-tetrahydro-benz[c,d]- (1q)	3,6	3,5
1-Methyl- (2l)	0,8	0,4
1-t-Butyl- (2w)	0,6	1,4

an einigen Indazol-Derivaten zeigen keinen wesentlichen Unterschied zwischen $pK_a(S_0)$ - und $pK_a(S_1)$ -Werten (Tabelle 3.1). Wie später gezeigt wird, handelt es sich bei den hier zur Diskussion stehenden photochemischen Umwandlungen ausschliesslich um Singulett-Reaktionen. Auf die Messung von Triplett- pK_a -Werten wurde daher verzichtet, da die Ermittlung dieser Werte aus Triplett-Triplett-Absorptionsspektren [39], [40] mit erheblichem experimentellem Aufwand verbunden ist. Quantenchemische Berechnungen [41] lassen zudem nur unwesentliche Unterschiede zwischen S_1 und T_1 erwarten.

1-Alkyl-indazole: 1-Alkyl-indazole liefern bei Bestrahlung in neutraler wässriger Lösung die 2-Amino-benzonitrile 5. In sauren Lösungen entstehen dagegen vorwiegend 2-Amino-acylbenzole 7 (Schema 3.1), von denen gezeigt werden kann, dass sie nicht in sekundären Reak-

Schema 3.1



tionen aus den Nitrilen gebildet werden. Für 1-Methyl-indazol und 1-t-Butyl-indazol wurde der Verlauf der beiden Quantenausbeuten ϕ_5 und ϕ_7 in Funktion des pH-Wertes der bestrahlten Lösung bestimmt. In beiden Fällen verhalten sich die beiden Reaktionen komplementär (Fig. 3.6 und 3.7). Der pH-Wert, bei welchem die beiden

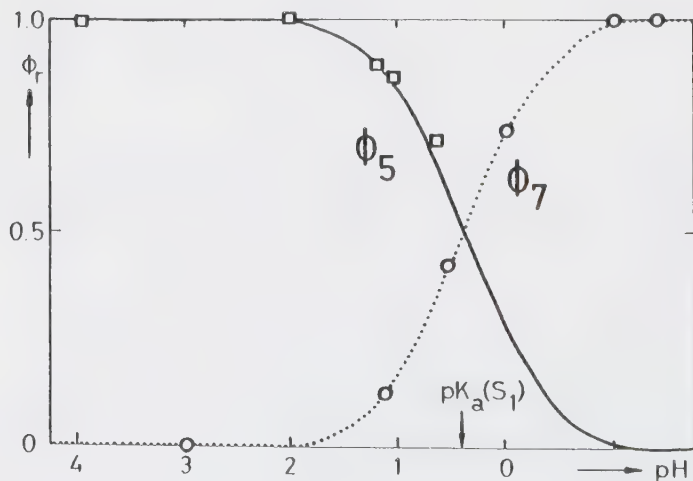


Fig. 3.6

Verlauf der Photoreaktionen von 1-Methyl-indazol in Funktion des pH-Wertes der bestrahlten Lösungen (Raumtemperatur).

Beide Quantenausbeuten wurden unabhängig voneinander auf 1 normiert.

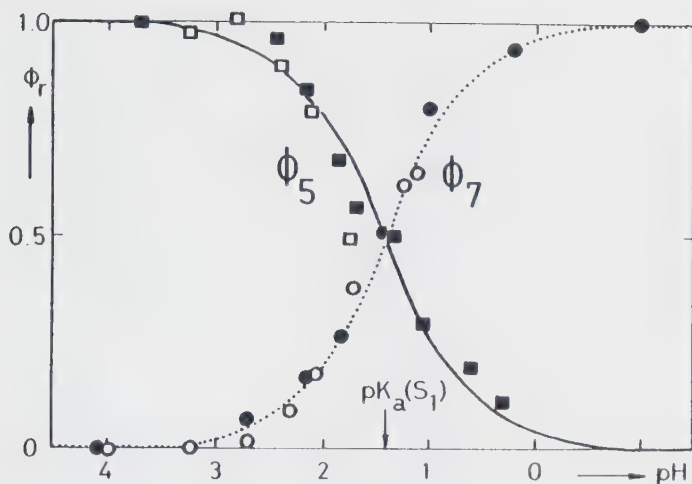


Fig. 3.7

Verlauf der Photoreaktionen von 1-t-Butyl-indazol in Funktion des pH-Wertes der bestrahlten Lösungen (Raumtemperatur).

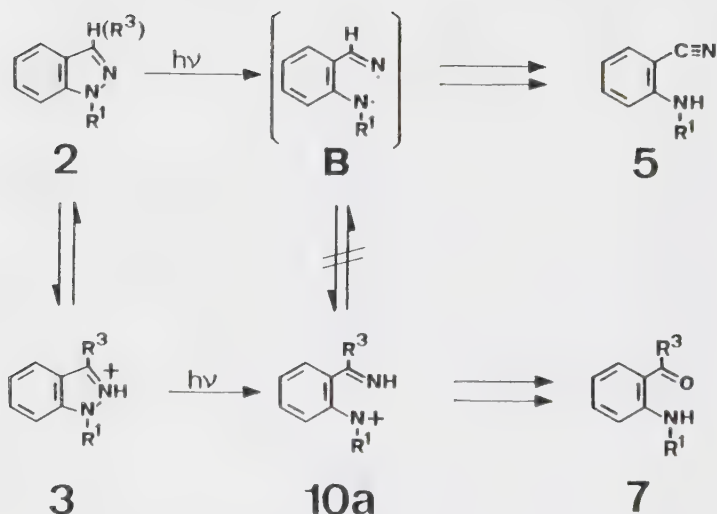
- ● Anregung bei 240 nm
- ○ Anregung bei 300 nm

Die beiden Quantenausbeuten wurden unabhängig voneinander auf 1 normiert.

Quantenausbeuten 50% ihres jeweiligen Maximalwertes erreichen, stimmt ausgezeichnet mit dem $pK_a(S_1)$ -Wert des entsprechenden Indazols überein. Die Änderung im Reaktionsverlauf ist also auf das Protonierungsgleichgewicht des Indazols im tiefsten angeregten Singulettzustand zurückzuführen.

Die in Kapitel 2 vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen für die Bildung von 5 und 7 sind mit diesem Ergebnis vereinbar, sofern angenommen wird, dass sich ein Säure-

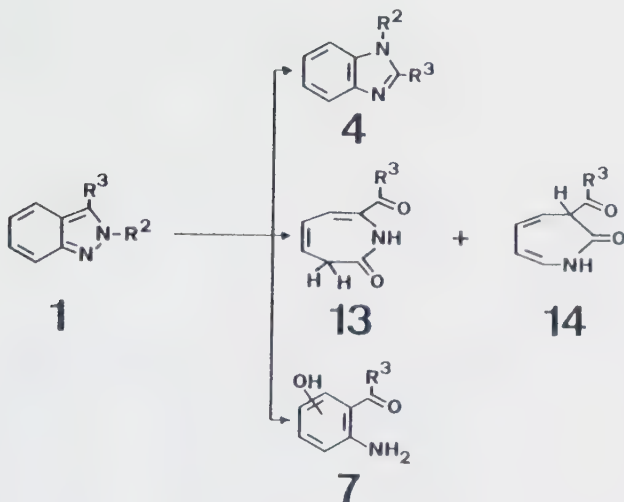
Schema 3.2



Basen-Gleichgewicht zwischen 2 und 3, nicht aber zwischen dem "Diradikal" B und dem Nitreniumion 10a einstellen kann (Schema 3.2).

2-Alkyl-indazole: Die pH-abhängige Photochemie von 2-Alkyl-indazolen 1 ist wesentlich komplexer als diejenige der 1-Alkyl-indazole (Schema 3.3). Auch in diesem Falle lassen sich die isolierten Produkte 4, 7, 13 und 14 unter den bei der Bestrahlung und der nachfolgenden Aufarbeitung herrschenden Bedingungen weder thermisch noch photochemisch ineinander umwandeln. Die verschiedenen Produkte sind also auf einen unterschiedlichen Verlauf der eigentlichen Photoreaktion und nicht auf sekundäre Umwandlungen einzelner Produkte zurückzuführen.

Schema 3.3



Eine vollständige Analyse der Quantenausbeuten in Funktion des pH-Wertes der bestrahlten Lösungen wurde für 2,3-Dimethyl-indazol durchgeführt (Fig.3.8) [38].

Bei pH-Werten über 8 wird ausschliesslich das Isomere 4 gebildet. Die Ausbeute an 4 sinkt mit abnehmendem pH-Wert der bestrahlten Lösung und verschwindet schliesslich bei pH-Werten unter 4 vollständig. Die Ausbeute an 13 steigt komplementär zu ϕ_4 bis zu einem Maximalwert bei pH 4,5 an und nimmt dann bei tieferen pH-Werten ebenfalls wieder ab. Unterhalb pH 0,5 wird kein 13 mehr gebildet. Die Produktion von 14 kann bei pH-Werten unter 5 beobachtet werden. ϕ_{14} steigt mit zunehmender Protonenkonzentration, erreicht bei pH 2,5 ein Maximum und verschwindet schliesslich bei pH-Werten unter 0,5 ebenfalls vollständig. In stark sauren Lösungen wird ausschliesslich 7 gebildet, dessen Ausbeute mit steigendem pH-Wert

abnimmt und bei pH 4 ganz verschwindet. In Ergänzung zu den nur relativ bestimmten Ausbeuten ϕ_{13} , ϕ_{14} und ϕ_7 wurden die auf die Abnahme des Indazols bezogene Quantenausbeute ϕ_{-1} und die Quantenausbeute für die Bildung des Benzimidazols ϕ_4 absolut gemessen. Bei pH-Werten über 8 ist ϕ_{-1} identisch mit ϕ_4 und beträgt 0,08. ϕ_{-1} steigt mit sinkendem pH-Wert der bestrahlten Lösung bis auf den Wert 0,19 bei pH 4,5. Gegen tiefere pH-Werte nimmt ϕ_{-1} wiederum ab und erreicht unter pH 0,5 einen konstanten Betrag von 0,015 (Fig.3.8).

Ähnliche Ergebnisse ergaben Untersuchungen an 2-t-Butyl-indazol. Die Ausbeuten der beiden Azepinone 13 und 14 konnten in diesem Falle allerdings nicht quantitativ bestimmt werden. Durch Dünnschicht-Chromatographie liess sich jedoch zeigen, dass bei pH-Werten über 6 ausschliesslich 13, bei pH 1 dagegen nur 14 gebildet wird. Im Zwischengebiet konnten beide Azepinone gleichzeitig nachgewiesen werden (Fig.3.9).

Für 2-Methyl-indazol wurde lediglich der Verlauf der Isomerisierung zu 4 und die Gesamtquantenausbeute ϕ_{-1} bestimmt. Im Gegensatz zu den beiden vorher beschriebenen Derivaten ist kein Anstieg von ϕ_{-1} im mittleren pH-Bereich festzustellen (Fig.3.10).

Bereits in Kapitel 2 wurde erwähnt, dass 13 und 4 Folgeprodukte desselben Zwischenproduktes 6 darstellen. Die Ausbeute an 13 bei Zugabe wässriger Säure zu Lösungen von 6 in n-Hexan ist in Funktion des pH-Wertes der zugegebenen Säure für die 2,3-Dimethyl- und 2-t-Butyl-Derivate in den betreffenden Figuren dargestellt. Die Übereinstimmung dieser Kurven mit dem Verlauf von ϕ_4 zeigt, dass auch bei Direktbestrahlung 13 aus 6 gebildet wird. Aus den Wendepunkten der erwähnten Kurven ergeben sich für die Zwischenprodukte 6 pK_a -Werte von 5,8 bzw. 6,2. Diese Werte sind gut mit der vorgeschlagenen Struktur von 6 vereinbar.

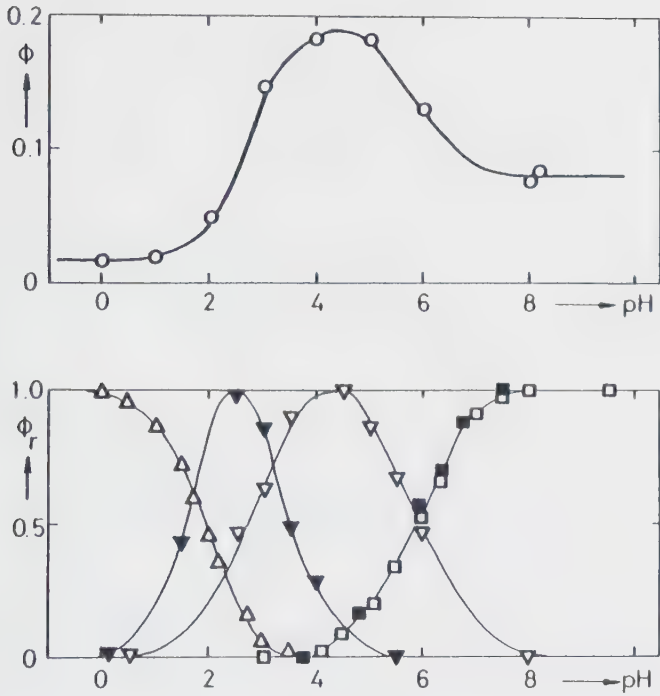


Fig. 3.8

Verlauf der Reaktionsquantenausbeuten bei Bestrahlung von 2,3-Dimethylindazol in wässrigen Lösungen verschiedener pH-Werte.

Δ ϕ_7

$\blacktriangledown$ ϕ_{14}

∇ ϕ_{13}

$\blacksquare$ ϕ_4

$\square$ Bildung von 13 aus 6 bei Zugabe wässriger Säure

(Alle Ausbeuten sind unabhängig voneinander bei ihrem jeweiligen Maximalwert auf 1 normiert)

$\circ$ (oberes Bild) ϕ_{-1}

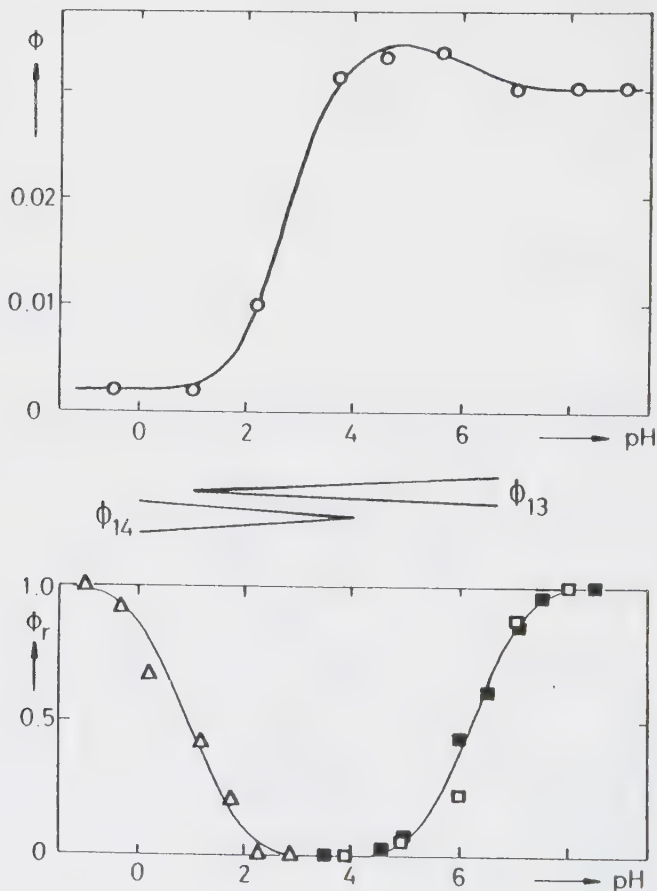


Fig.3.9

Verlauf der Reaktionsquantenausbeuten bei Bestrahlung von 2-t-Butylindazol in wässrigen Lösungen verschiedener pH-Werte.

($\Delta = \phi_7$, $\blacksquare = \phi_4$, $\square =$ Bildung von 13 aus 6 bei Zugabe wässriger Säure. Alle Ausbeuten sind mit Ihrem Maximalwert auf 1 normiert)

Die Quantenausbeuten ϕ_{13} und ϕ_{14} konnten nicht bestimmt werden, der relative Verlauf ist zwischen den beiden Bildhälften qualitativ eingezeichnet.

O (oberes Bild) ϕ_{-1}

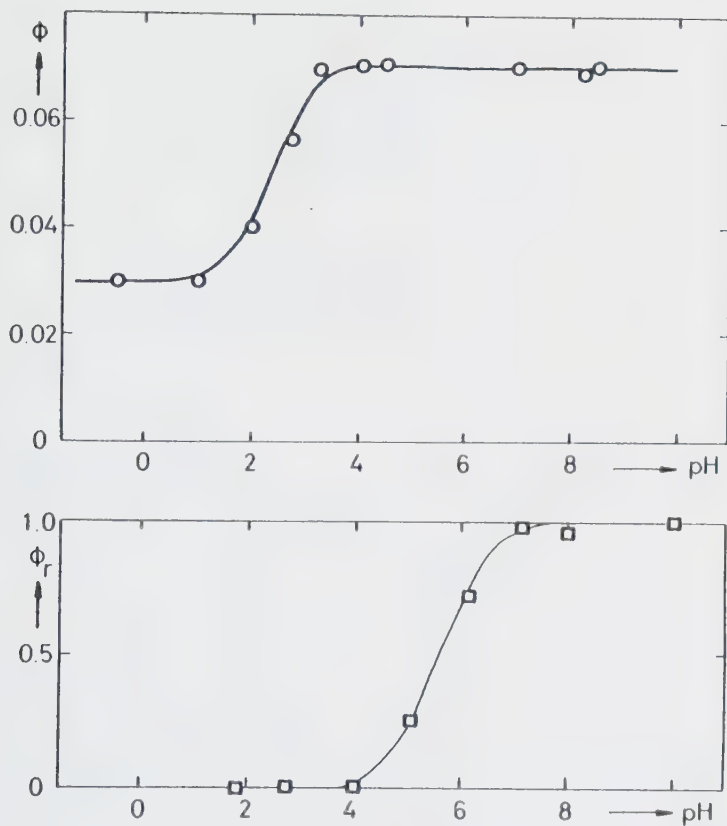
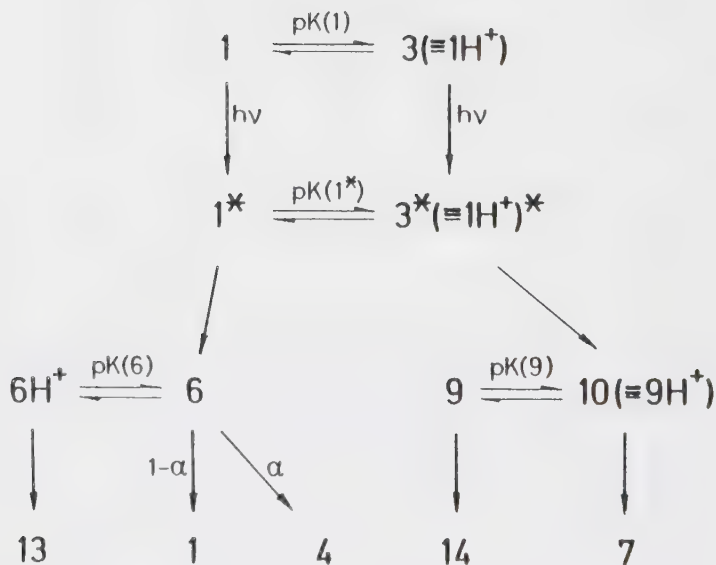


Fig.3.10

Verlauf der Reaktionsquantenausbeuten bei Bestrahlung von 2-Methylindazol in Funktion des pH-Wertes wässriger Lösungen.

- (unteres Bild) Φ_4 (relative, auf 1 normierte Werte)
- (oberes Bild) Φ_{-1}

Schema 3.4



Auch der Verlauf von ϕ_{-1} liefert eine zusätzliche Bestätigung des in Schema 3.4 nochmals zusammengefassten Reaktionsmechanismus für die Umwandlung von 1 in 4 und 13: Wie in Kapitel 2 beschrieben wurde, findet aus 6 zum Teil auch eine Rückreaktion zum Indazol 1 statt, welche zu einer Verminderung der Quantenausbeute ϕ_{-1} führt. Protonierung von 6 verunmöglicht diese Rückreaktion, so dass ein Anstieg von ϕ_{-1} bis zum Wert ϕ_6 erfolgt.

Im 2-Methyl-derivat findet diese Rückreaktion nicht statt, was sich auch im konstanten Wert für ϕ_{-1} wieder spiegelt (Fig. 3.10).

Bei den oben erwähnten Abfangexperimenten von 6 mit wässriger Säure wird 13 auch bei tiefen pH-Werten gebildet. Die Abnahme von $\emptyset_{13}$ bei pH-Werten unter etwa 4 muss demnach auf eine Abnahme von $\emptyset_6$ zurückgeführt werden. Der pH-Wert, bei welchem $\emptyset_{13}$ auf 50% des Maximalwertes gesunken ist, stimmt beim 2,3-Dimethyl-Derivat genau mit dem $\text{pK}_a(\text{S}_1)$ -Wert überein (Fig.3.8). Im gleichen pH-Bereich sinkt auch $\emptyset_{-1}$ auf den niedrigen Grenzwert. Dieses Verhalten (Abnahme von $\emptyset_{-1}$ im Bereich von $\text{pK}_a(\text{S}_1)$) ist auch für die beiden anderen untersuchten Derivate zu beobachten (Fig.3.9 und 3.10). Es kann also angenommen werden, dass 6 (und damit 4 und 13) nur aus dem neutralen Indazol gebildet wird. 14 und 7 sollten in diesem Falle Produkte des protonierten Indazols darstellen. Die Beobachtung, dass bei 2,3-Dimethyl-indazol (Fig.3.8) die Bildung von 14 nicht mit dem Protonierungsgleichgewicht des Indazols korreliert, steht nur in scheinbarem Widerspruch zu dieser Annahme, da die dargestellten Quantenausbeuten lediglich Relativwerte (bezogen auf die jeweils maximale Ausbeute) darstellen. Wie Fig.3.11 zeigt, lässt sich bei entsprechender Anpassung der Ausbeuten eine ausgezeichnete Übereinstimmung des Verlaufs von $\emptyset_{14} + \emptyset_7$ mit dem Protonierungsgleichgewicht erzielen.

Als Bildungsweg für 7 aus dem protonierten Indazol 3 übernehmen wir den als gesichert anzuschenden Mechanismus, der schon für die entsprechende Reaktion der 1-Alkyl-indazole dargestellt wurde. Für die Bildung von 14 könnte in diesem Falle ein weiteres Protonierungsgleichgewicht zwischen dem primär gebildeten Nitreniumion 10 (das im Falle der 2-Alkyl-derivate ein Proton trägt) und dem nicht protonierten Nitren 9 verantwortlich sein (Schema 3.4). Der Reaktionsweg über ein Phenylnitren des Typs 9 wurde für 14 schon im präparativen Teil vorgeschlagen.

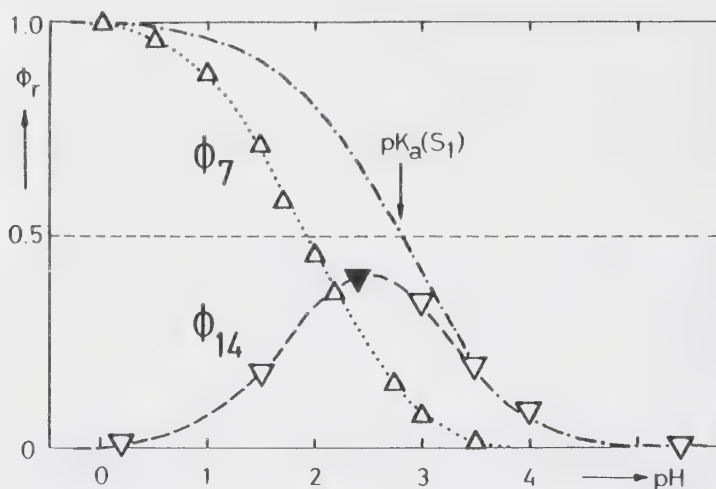


Fig.3.11

Verlauf der Reaktionen des protonierten 2,3-Dimethylindazols in Funktion des pH-Wertes der bestrahlten Lösungen.

Φ_{14} wurde bei $\blacktriangledown$ auf 0,4 normiert, um zu zeigen, dass die Summe der beiden Quantenausbeuten (— · —) dem Verlauf der Konzentration an protoniertem Indazol im ersten angeregten Singulettzustand ($pK_a(S_1) = 2,8$) folgt.

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse ist zu schliessen, dass das Nitren 2 nicht direkt aus dem neutralen Indazol gebildet wird. Somit ergibt sich für das vollständige Reaktionsverhalten von 2-Alkyl-indazolen in wässrigen Lösungen der in Schema 3.4 dargestellte Mechanismus. Die Zahlenwerte der entsprechenden Parameter sind für die drei untersuchten Indazolderivate in Tabelle 3.2. zusammengefasst.

Eine zusätzliche Bestätigung des vorgeschlagenen Reaktionsverlaufs stellt das Verhalten von 2-Äthyl-1-methyl-indazolium-tetrafluoroborat dar. Dieses Molekül entspricht

Tabelle 3.2

Zahlenwerte der in Schema 3.4 enthaltenen Parameter sowie Grenzwerte der Quantenausbeuten für die Bildung von 6 (bei hohen pH-Werten) und 7 (bei tiefen pH-Werten) für die drei Indazolderivate 1a, 1d und 1h (vergl. Tab.2.1).

	pK(1)	pK(1*)	pK(6)	pK(9)	α	ϕ_6	ϕ_7
<u>1a</u>	2,0	2,2	5,5	-	1,00	0,07	0,03
<u>1d</u>	2,2	2,8	6,2	0,9	0,87	0,035	0,002
<u>1h</u>	3,2	2,8	5,8	2,1	0,58	0,19	0,015

einem protonierten Indazol, bei welchem die beiden Protonierungsgleichgewichte 1 $\rightleftharpoons$ 3 und 10 $\rightleftharpoons$ 9 wegen der Alkylsubstituenten zugunsten der protonierten Formen unterdrückt sind. Entsprechend dem in Schema 3.4 gezeigten Reaktionsmechanismus liefert dieses Dialkyl-Derivat tatsächlich über den gesamten pH-Bereich unverändert Produkte der Struktur 7 [38].

3.3. Einfluss chlorierter Lösungsmittel auf das photochemische Verhalten und die Fluoreszenz

In Kapitel 2.4 wurde gezeigt, dass chlorierte Lösungsmittel (Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Frigene) die "normalen" (in Kohlenwasserstoffen und Alkoholen ablaufenden) Photoreaktionen unterdrücken, wobei an deren Stelle neue Reaktionen stattfinden. In den erwähnten chlorierten Lösungsmitteln ist auch die Fluoreszenzquantenausbeute der Indazole stark reduziert.

Für quantitative Untersuchungen erwies sich das Lösungsmittelpaar Äthanol/Frigen 113 (Trichlor-trifluoräthan) als besonders geeignet. Für eine Reihe von Indazol-Derivaten konnten Reaktions- und Fluoreszenzquantenausbeuten in Funktion des Mischungsverhältnisses dieser beiden Lösungsmittel bestimmt und aufgrund kinetischer Modelle analysiert werden.

1-Alkyl-indazole: Es wurden drei Derivate (1-Methyl-, 1,3-Dimethyl- und 1-t-Butyl-indazol) näher untersucht, wobei analoge Ergebnisse erzielt wurden. Eine vollständige Analyse der Resultate wird daher hier nur für 1-t-Butyl-indazol dargestellt.

In präparativen Experimenten wird schon bei einem Gehalt von 1 Vol.% Frigen in Äthanol praktisch kein Benzonitril 5, sondern nur noch das in Kapitel 2.4 beschriebene Produktgemisch gebildet (vergl. Fig.3.12). Die Fluoreszenz des Indazols dagegen ist selbst in reinem Frigen noch nicht vollständig gelöscht. Eine Analyse der Quantenausbeuten (Fig.3.12) zeigt jedoch einen vollkommen parallelen Verlauf von ϕ_F und ϕ_5 sowie ein zu diesen Ausbeuten komplementäres Verhalten für die Bildung des Produktgemisches (ϕ_C). Die oben erwähnte raschere Abnahme der präparativen Ausbeute an Benzonitril beruht lediglich darauf, dass die in Gegenwart von Frigen ablaufenden

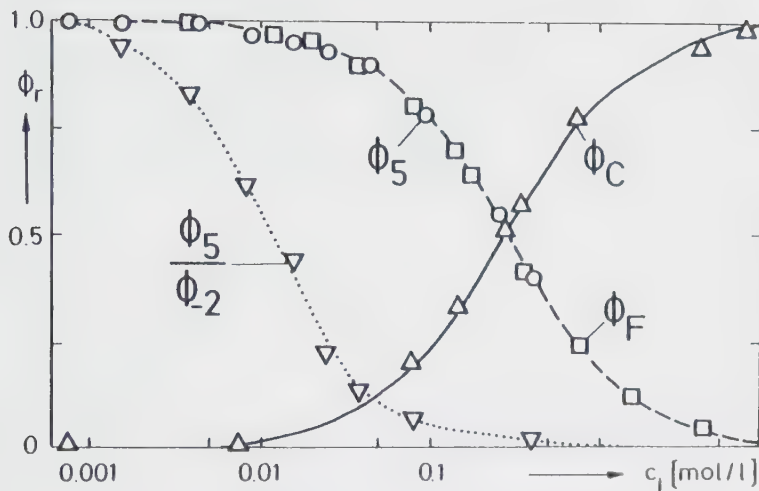


Fig. 3.12

Photochemie und Fluoreszenz von 1-t-Butyl-indazol in Funktion der Konzentration von Frigen 113 (c_L) in Äthanol (Raumtemperatur).

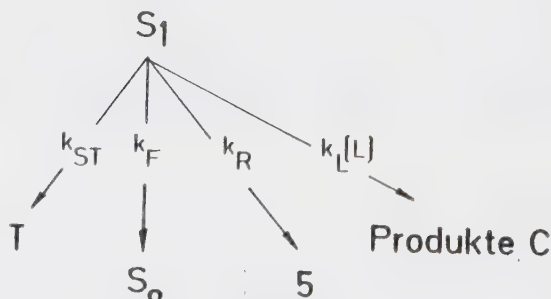
Dargestellt sind relative (mit dem jeweiligen Maximalwert auf 1 normierte) Quantenausbeuten für die Fluoreszenz (ϕ_F), die Bildung des Benzonitrils 5 (ϕ_5) und das Produktgemisch (ϕ_C) sowie die chemische Ausbeute an Benzonitril (ϕ_5/ϕ_{-2}).

..... mit $(\phi_5)_0 = 0,003$ und $(\phi_C)_\infty = 0,25$ aus den relativen Quantenausbeuten berechnete Kurve für die chemische Ausbeute an 5.

Reaktionen eine wesentlich höhere Quantenausbeute aufweisen ($\phi_C = 0,25$ in reinem Frigen) als die Bildung des Benzonitrils ($\phi_5 = 0,003$ in reinem Äthanol).

Der in Fig.3.12 dargestellte Verlauf der Quantenausbeuten kann zwanglos erklärt werden mit einer einfachen bimolekularen Löschung des reaktiven Singulett-Zustands S_1 , wobei als Folge dieses Prozesses die Photoprodukte C gebildet werden (Schema 3.5).

Schema 3.5



Für die Quantenausbeuten ϕ_5 , ϕ_F und ϕ_C ergeben sich aufgrund dieses Reaktionsschemas Stern-Volmer-Geraden gleicher Steigung:

$$\frac{(\phi_F)_0}{\phi_F} - 1 = \frac{(\phi_5)_0}{\phi_5} - 1 = \frac{\phi_C}{1 - \phi_C} = k_L \cdot [L] \cdot (\tau_S)_0 \quad (3.1)$$

wobei $(\phi_F)_0$, $(\phi_5)_0$ und $(\tau_S)_0$ die entsprechenden Grössen in Abwesenheit des Löschers L bedeuten.

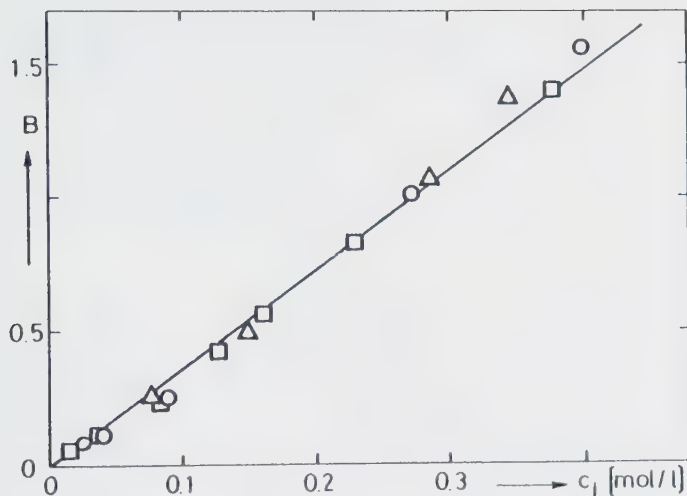


Fig. 3.13

Photochemie und Fluoreszenz von 1-t-Butyl-indazol in Äthanol/Frigen-Gemischen bei Raumtemperatur (Stern-Volmer-Darstellungen gemäss Gleichung (3.1)):

- $\square$ Fluoreszenz (ϕ_F)
- $\circ$ Bildung von Benzonitril (ϕ_5)
- $\triangle$ Bildung der verschiedenen Produkte des Löschprozesses (ϕ_C)

In Fig. 3.13 ist gezeigt, dass die experimentellen Daten diese Gleichungen gut erfüllen. Eine schwach erkennbare Krümmung kann auf den Einfluss der - bei steigender Frigenkonzentration leicht abnehmenden - Viskosität der Lösungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit zurückgeführt werden. Bei Berücksichtigung dieses Effektes ergibt sich mit einem nach Strickler-Berg abgeschätzten Wert für k_F von $9 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ und $\phi_F = 0,17$ eine Geschwindigkeitskonstante von $2,2 \cdot 10^9 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ für die bimolekulare Löschung.

Wie schon erwähnt, wurden für die anderen 1-Alkyl-indazole sehr ähnliche Verhalten gefunden. Bei 1-Methyl-derivaten ist jedoch eine gegenüber 1-t-Butyl-indazol deutlich gesteigerte Quantenausbeute ϕ_C festzustellen, welche in reinem Frigen Werte über 0,95 erreicht. In diesen Molekülen führt der Löschprozess also sozusagen quantitativ zu Photoprodukten. Im Falle von 1-t-Butyl-indazol dagegen wird offenbar zu etwa 75% wiederum das Ausgangsprodukt gebildet ($(\phi_C)_m = 0,25$).

2-Alkyl-indazole: Wiederum ergaben verschiedene untersuchte Derivate (2-Methyl-, 2,3-Dimethyl-, 2-t-Butyl-4-methyl-indazol) analoge Resultate. Eine vollständige Analyse wird daher ebenfalls nur an einem Beispiel, dem 2,3-Dimethyl-indazol dargestellt. Wie schon bei den 1-Alkyl-indazolen löscht Frigen 113 sowohl die Fluoreszenz als auch die Photoisomerisierung zum Benzimidazol 4, wobei gleichzeitig eine neue Photoreaktion auftritt. Im Gegensatz zu den 1-Alkyl-derivaten verlaufen jedoch die entsprechenden Quantenausbeuten nicht parallel bzw. komplementär (Fig. 3.14). Die Photoisomerisierung verschwindet schon bei wesentlich geringeren Löscherkonzentrationen als die Fluoreszenz, welche auch in reinem Frigen noch nicht vollständig unterdrückt ist. Die in Gegenwart von Frigen ablaufenden Reaktionen andererseits nehmen bei geringen Frigenkonzentrationen langsamer zu als der Abnahme der Isomerisierung und der Fluoreszenz entspricht und steigen auch nach vollständiger Unterdrückung der Isomerisierung noch weiter an. In reinem Frigen ist offensichtlich noch kein Grenzwert dieser Reaktionsquantenausbeuten erreicht.

Die dem Reaktionsschema 3.5 entsprechenden Stern-Volmer-Diagramme (Formel 3.1) zeigen nicht nur abweichende Steigungen, sondern im Falle von ϕ_F und ϕ_4 auch einen unterschiedlich gekrümmten Verlauf, der auf kompliziertere Reaktionsmechanismen schließen lässt (Fig. 3.15, 3.16, 3.17). Die Krümmung dieser Stern-Volmer-Diagramme ist

nicht wie im vorstehenden Beispiel auf Lösungsmittel-effekte zurückzuführen. Vergleiche dazu den experi-mentellen Teil in [42].

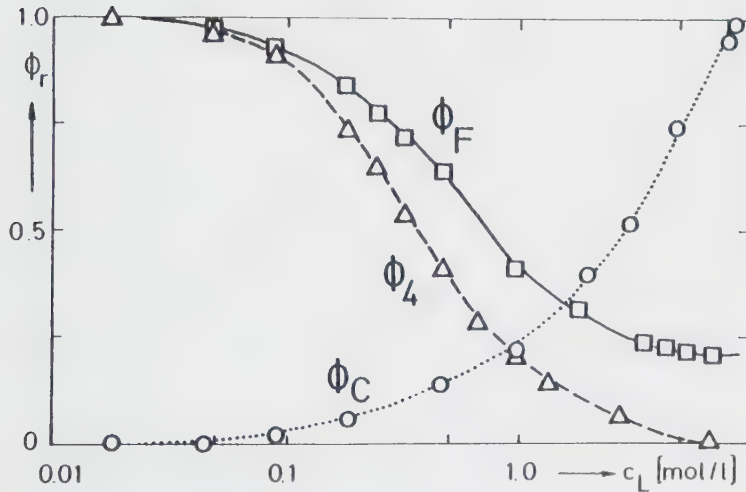


Fig. 3.14

Fluoreszenz (ϕ_F) und Photochemie (ϕ_4 = Isomerisierung, ϕ_C : Oxidationsprodukte, vergl. Kap. 2.4) von 2,3-Dimethyl-indazol in Funktion der Konzentration von Frigen 113 (c_L) in Äthanol (Raumtemperatur).

Die einzelnen Quantenausbeuten wurden unabhängig voneinander mit dem jeweiligen Maximalwert auf 1 normiert.

Das Stern-Volmer-Diagramm der Fluoreszenz⁴ (Fig. 3.17) geht für höhere Löscherkonzentrationen in eine Gerade über. Dieser Übergang der Stern-Volmer-Kurve in eine Gerade liegt im Konzentrationsbereich, bei dem voll-

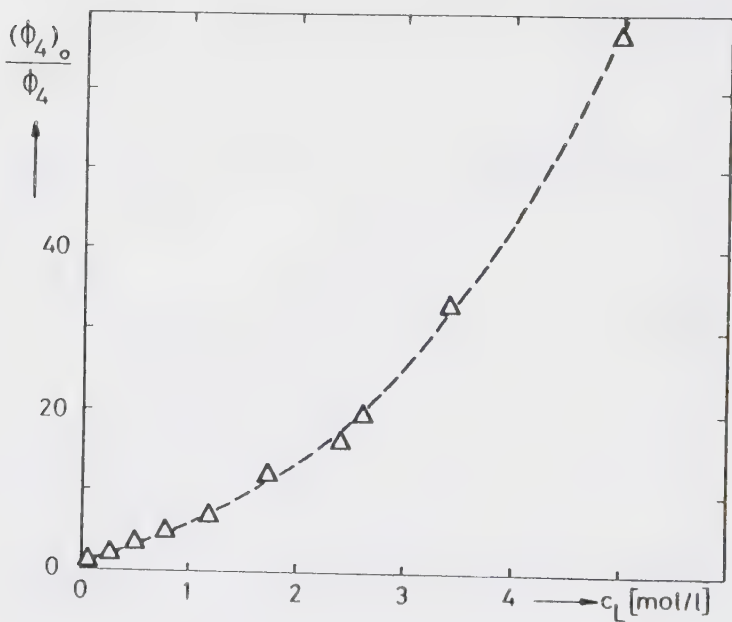


Fig. 3.15

Verlauf der Quantenausbeute für die Isomerisierung von 2,3-Dimethyl-indazol in Funktion der Konzentration an Frigen 113 (c_L) in Äthanol (Raumtemperatur).

Stern-Volmer-Darstellung gemäss Gleichung 3.1.

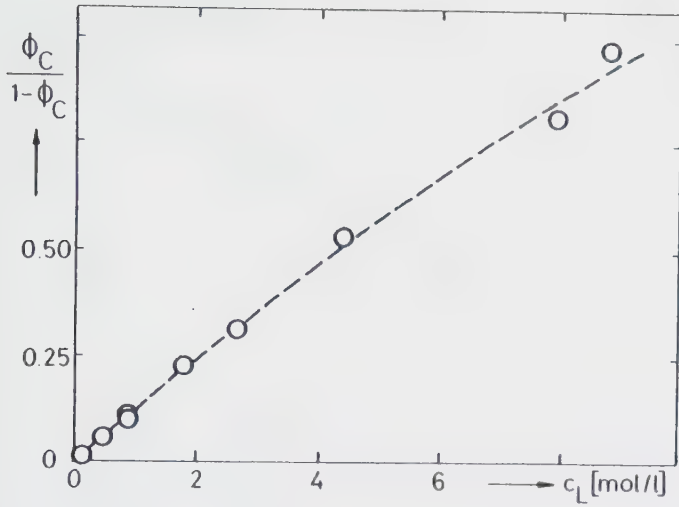


Fig. 3.16

Verlauf der Quantenausbeute für die Bildung der Oxidationsprodukte $\underline{C}$ aus 2,3-Dimethyl-indazol in Funktion der Frigenkonzentration c_L in Äthanol bei Raumtemperatur (Auswertung nach Gleichung 3.1).

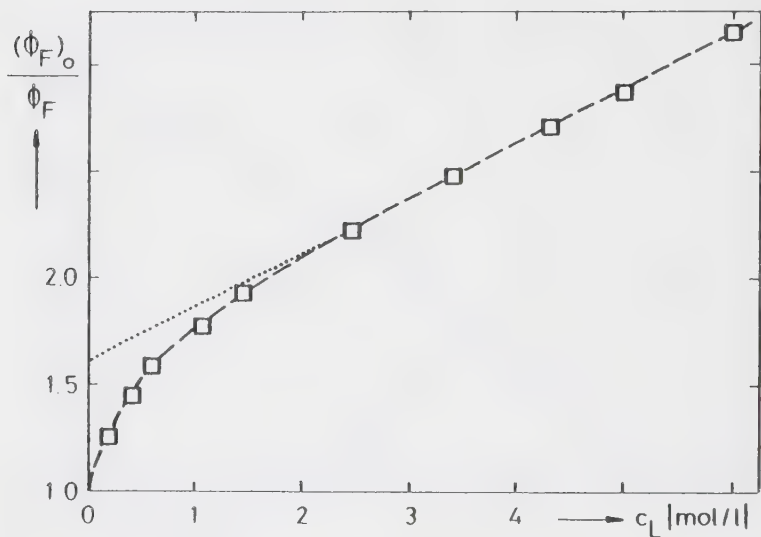


Fig. 3.17

Stern-Volmer-Darstellung gemäss Gleichung 3.1. für die Fluoreszenz von 2,3-Dimethyl-indazol in Funktion der Konzentration c_L an Frigen 113 in Äthanol (Raumtemperatur).

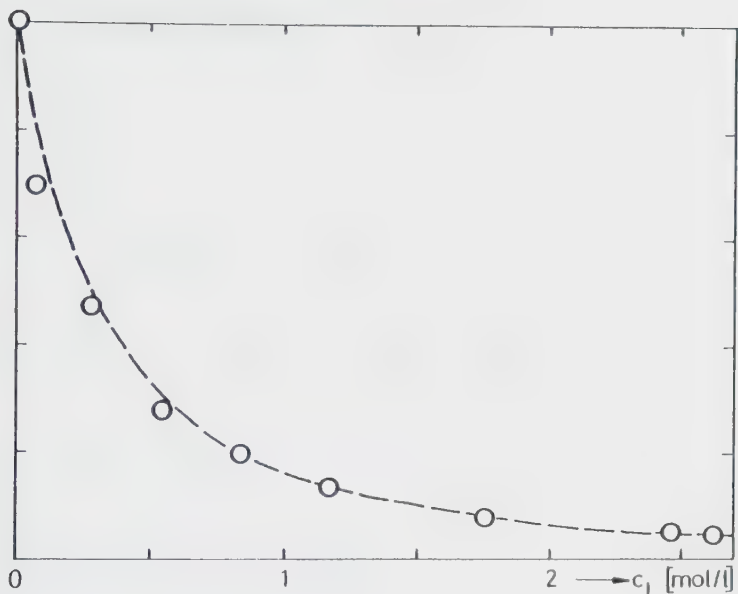


Fig. 3.18

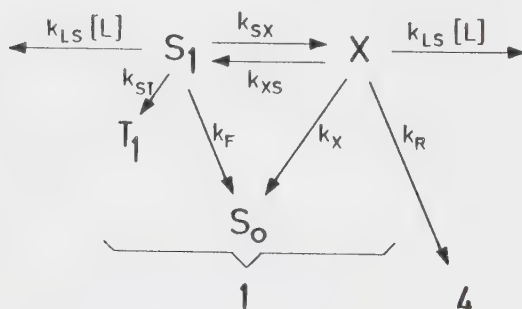
Isomerisierung und Fluoreszenz von 2,3-Dimethyl-indazol in Äthanol/Frigen-Mischungen (c_L = Frigenkonzentration) bei Raumtemperatur.

- o Verlauf der Isomerisierungsquantenausbeute ϕ_4 (willkürlicher Massstab)
- Abweichung der Stern-Volmer-Kurve für die Fluoreszenzlöschung von der Extrapolationsgeraden (Fig. 3.17).

ständige Löschung der Isomerisierung eintritt (vergl. Fig. 3.14). Tatsächlich entspricht der Grad der Abweichung der Kurve von dieser Geraden bei geringer Löscherkonzentration recht genau dem Verlauf der Photoisomerisierung (Fig. 3.18). Dieses Verhalten kann modellmässig mit einem Desaktivierungsmechanismus gedeutet werden, bei dem zwei angeregte Zustände miteinander im Gleich-

gewicht stehen, wobei der eine, S_1 , fluoresziert, während der andere, X , Ausgangspunkt der Photoreaktion ist :

Schema 3.6



Die Quantenausbeuten ϕ_F und ϕ_4 können als Funktionen der in Schema 3.6 definierten Desaktivierungskonstanten dargestellt werden. Wird S_1 mit der Rate I_A aus S_0 bevölkert, so gilt für den photostationären Fall:

$$\frac{d[S_1]}{dt} = I_A + k_{XS}[X] - (k_F + k_{ST} + k_{SX} + k_{LS}[L])[S_1] = 0 \quad (3.2)$$

und

$$\frac{d[X]}{dt} = k_{SX}[S_1] - (k_X + k_R + k_{XS} + k_{LX}[L])[X] = 0 \quad (3.3)$$

Ersetzt man in Gleichung (3.2) die stationäre Konzentration $[X]$ aus Gleichung (3.3), so erhält man:

$$[S_1] = I_A \frac{1}{(k_F + k_{ST} + k_{SX} + k_{LS}[L]) - \frac{k_{SX} \cdot k_{XS}}{k_X + k_R + k_{XS} + k_{LX}[L]}} \quad (3.4)$$

Damit ergibt sich die Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F zu

$$\begin{aligned} \phi_F &= \frac{k_F [S_1]}{I_A} = \\ &= \frac{k_F}{(k_F + k_{ST} + k_{SX} + k_{LS}[L]) - \frac{k_{SX} \cdot k_{XS}}{k_X + k_R + k_{XS} + k_{LX}[L]}} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Mit den Abkürzungen

$$\phi_F^O = \frac{k_F}{k_F + k_{ST} + k_{SX} + k_{LS}[L]} \quad (3.6)$$

und

$$\begin{aligned} a &= \phi_{SX}^O \cdot \phi_{XS}^O = \\ &= \frac{k_{SX}}{k_F + k_{ST} + k_{SX} + k_{LS}[L]} \cdot \frac{k_{XS}}{k_X + k_R + k_{XS} + k_{LX}[L]} \end{aligned} \quad (3.7)$$

erhält man

$$\phi_F = \phi_F^O \left(1 + \frac{a}{1-a} \right) \quad (3.8)$$

Mit den in (3.6) und (3.7) definierten Abkürzungen sowie

$$\phi_{XR}^O = \frac{k_R}{k_X + k_R + k_{XS} + k_{LX}[L]} \quad (3.9)$$

ergibt sich in analoger Weise

$$\phi_A = \frac{k_R[X]}{I_A} = \phi_{SX}^0 \cdot \phi_{XR}^0 \left(1 + \frac{a}{1-a}\right) \quad (3.10)$$

Setzt man $(I_F)_0$ für die Intensität der ungelöschten Fluoreszenzen ($[L] = 0$) und I_F für die Fluoreszenzintensität mit Löscher, sowie a_0 für die Grösse a (Gleichung 3.7) in Abwesenheit von Löscher, so wird

$$\frac{(I_F)_0}{I_F} = \frac{\frac{k_F}{k_F + k_{ST} + k_{SX}} \left(1 + \frac{a_0}{1-a_0}\right)}{\frac{k_F}{k_F + k_{ST} + k_{SX} + k_{LS}[L]} \left(1 + \frac{a}{1-a}\right)} \quad (3.11)$$

oder mit

$$A = 1 + \frac{a}{1-a} ; \quad A_0 = 1 + \frac{a_0}{1-a_0} \quad (3.12)$$

$$\frac{(I_F)_0}{I_F} = [1 + k_{LS}[L] \cdot (\tau_S)_0] \frac{A_0}{A} \quad (3.13)$$

Analog erhält man

$$\frac{(\phi_A)_0}{\phi_A} = \frac{a_0}{a} \cdot \frac{A_0}{A} \quad (3.14)$$

Nimmt man nun an, dass der Zustand X wesentlich effektiver gelöscht wird als S_1 , so wird bei geringen Löscherkonzentrationen zunächst hauptsächlich - gleichzeitig mit der

Photoreaktion - die Fluoreszenz der aus X zurückgebildeten Singulettzustände S_1 verschwinden. Bei hohen Löschkonzentrationen wird schliesslich $a = 0$, und Gleichung (3.13) geht über in

$$\frac{(\phi_F)_O}{\phi_F} = (1 + k_{LS}[L] \cdot (\tau_S)_O) \cdot A_O \quad (3.15)$$

Diese Gleichung stellt eine Stern-Volmer-Gerade dar mit der Steigung $k_{LS}(\tau_S)_O \cdot A_O$ und einem Ordinatenabschnitt A_O (vergl. Fig.3.17).

Dieser Darstellung können demnach die Grössen A_O (und damit gemäss Gleichung (3.12) auch a_O) sowie $k_{LS} \cdot (\tau_S)_O$ direkt entnommen werden. Mit nur einem Anpassungsparameter ($k_{LX} \cdot (\tau_X)_O$) lassen sich nun die Quantenausbeuten ϕ_F und ϕ_4 aufgrund der Gleichungen (3.13) und (3.14) berechnen. Fig.3.19 zeigt, dass diese Gleichungen den experimentellen Verlauf ausgezeichnet beschreiben.

Wie schon erwähnt, folgt die Quantenausbeute ϕ_C für die nur in Gegenwart von Frigen gebildeten Produkte weder dem Grad der Fluoreszenzlöschung noch demjenigen der Photoreaktion $\underline{1} \rightarrow \underline{4}$. Dies deutet darauf hin, dass diese Produkte nur durch einen der beiden in Schema 3.6 enthaltenen Löschprozesse erzeugt werden. Tatsächlich ist eine gute Übereinstimmung der Messwerte ϕ_C mit dem berechneten Verlauf von

$$\phi_{LS} = k_{LS}[L] \cdot \frac{[S_1]}{I_A} = \frac{A}{1 + \frac{1}{k_{LS}[L](\tau_S)_O}} \quad (3.16)$$

zu finden (Fig.3.19). Die erwähnten Produkte entstehen demnach als direkte Folge der Löschung von S_1 , während

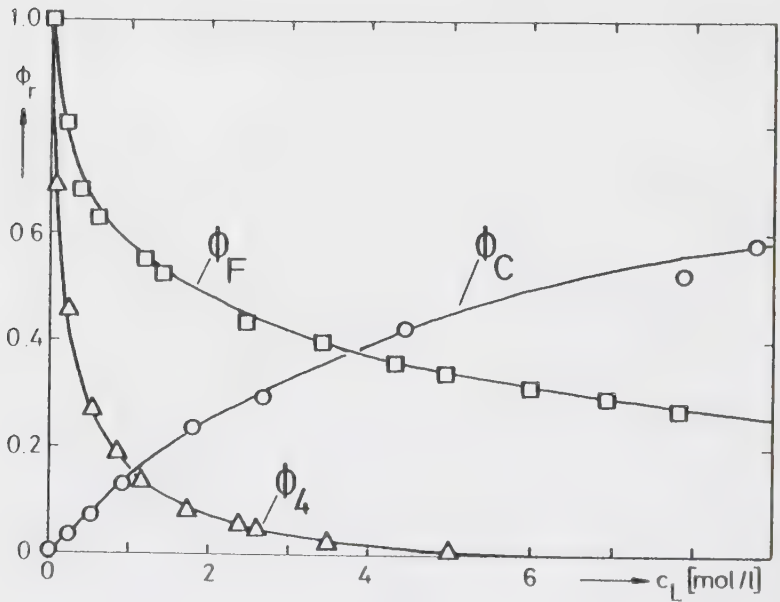


Fig.3.19

Verlauf der Quantenausbeuten ϕ_F , ϕ_4 und ϕ_C für 2,3-Dimethylindazol in Mischungen von Äthanol und Frigen 113 (c_L = Frigenkonzentration).

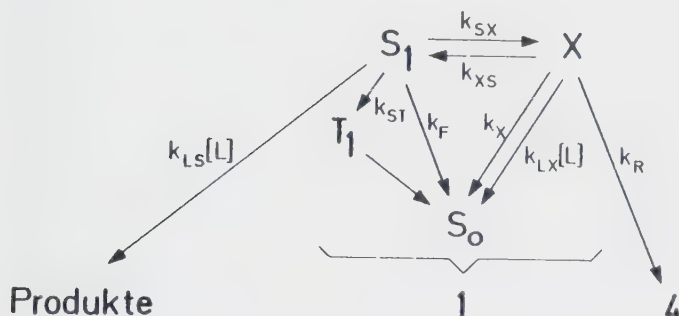
— Mit Hilfe der Gleichungen 3.13 (ϕ_F), 3.14 (ϕ_4) und 3.16 (ϕ_C) mit den Parametern $a_o = 0,335$, $k_{LS}(\tau_S)_o = 0,16$ und $k_{LX}(\tau_X)_o = 2,70$ berechnete Kurven.

Die Grenzwerte für ϕ_F und ϕ_4 bei $c_L = 0$ sowie für ϕ_C bei $c_L = \infty$ wurden unabhängig voneinander auf 1 normiert.

offenbar die Löschung von X eine reine Desaktivierung zu S_0 darstellt.

Schema 3.6 lässt sich somit entsprechend erweitern (Schema 3.7)

Schema 3.7



Wie schon zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, ergaben verschiedene andere 2-Alkyl-indazole analoge Ergebnisse. Speziell zu erwähnen sind in diesem Zusammenhang die zwei nicht zu 4 isomerisierbaren Derivate 1g und 1q (vergl. Tabelle 2.1), sowie das unsubstituierte Indazol 2a (Tabelle 2.3).

2-Phenyl-indazol 1g, das keine der in Kapitel 2 beschriebenen Photoreaktionen zeigt, weist bezüglich Fluoreszenzlöschung mit Frigen ein "normales" Verhalten mit einer Stern-Volmer-Geraden über den gesamten Konzentrationsbereich (Fig.3.20) auf, wie dies auch für die (ebenfalls nicht zu Imidazolen isomerisierenden) 1-Alkyl-indazole gefunden wurde.

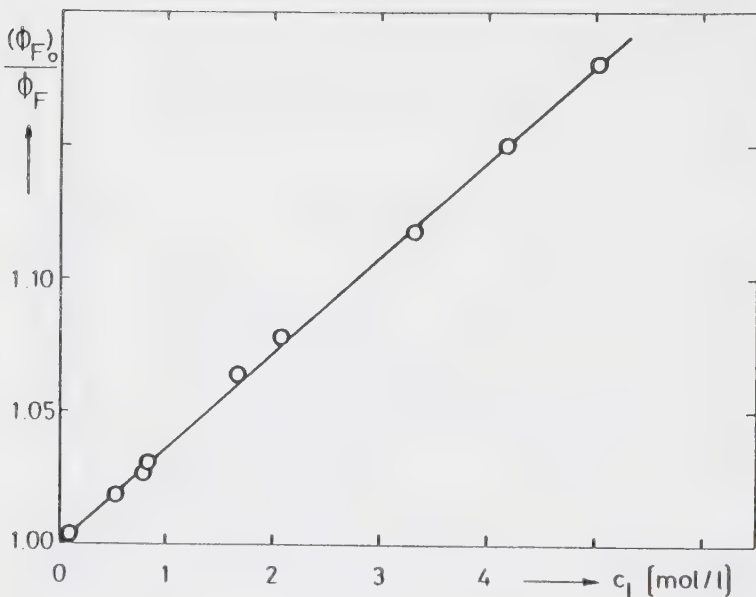


Fig.3.20

Löschung der Fluoreszenz von 2-Phenyl-indazol durch Frigen 113 in Äthanol (c_L = Frigenkonzentration) bei Raumtemperatur.

Darstellung nach Stern-Volmer.

Das unsubstituierte Indazol 2a verhält sich - wie schon in der Einleitung erwähnt - in polaren Lösungsmitteln wie ein 2-Alkyl-indazol (Isomerisierung zu 4a), in unpolaren Lösungsmitteln dagegen wie ein 1-Alkyl-indazol (Isomerisierung zu 5a). Dieses ambivalente Verhalten widerspiegelt sich auch in der Fluoreszenzlöschung mit Frigen: In n-Hexan findet man eine normale Stern-Volmer-Gerade, während in Äthanol eine gekrümmte Kurve wie im Falle der 2-Alkyl-indazole resultiert (Fig.3.21).

Diese Befunde deuten darauf hin, dass der in Schema 3.6 postulierte angeregte Zustand X für die Isomerisierung

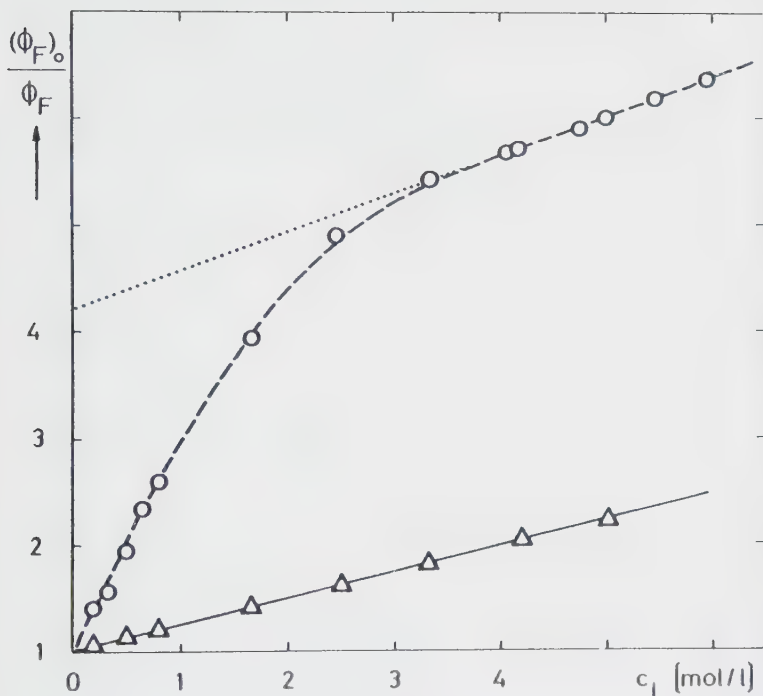


Fig. 3.21

Löschung der Fluoreszenz des unsubstituierten Indazols durch Frigen 113 (Stern-Volmer-Darstellungen).

Δ n-Hexan

O Äthanol

der Indazole zu 4 entscheidend ist. Nur die zu 4 isomerisierenden Derivate zeigen den auf die Bevölkerung von X zurückzuführenden abnormalen Verlauf der Fluoreszenzlöschung.

Eine bemerkenswerte Ausnahme macht hier allerdings das Derivat 1q, bei dem die Umwandlung zum Imidazol 4q durch die Kohlenwasserstoffbrücke zwischen C(3) und C(4) sterisch verunmöglicht ist.

Dieses Molekül zeigt ebenfalls eine abnormale Fluoreszenzlöschung (Fig.3.22). Der Zustand X kann in diesem Falle also noch bevölkert werden, und erst die weitere Reaktion (k_R , Schema 3.7) ist aus sterischen Gründen unmöglich. Dies gibt bereits erste Hinweise auf die Struktur des Zustandes X, auf die in einem späteren Kapitel eingegangen wird.

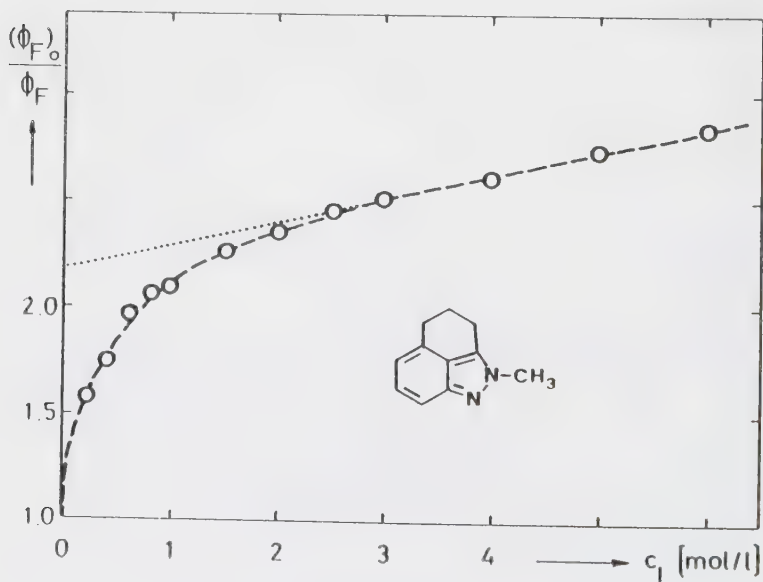


Fig.3.22

Löschung der Fluoreszenz von Tetrahydrobenz(c,d)-indazol 1g durch Frigen 113 in Äthanol (Raumtemperatur; Stern-Völmer-Darstellung).

3.4. Temperaturabhängigkeit photochemischer und photophysikalischer Prozesse

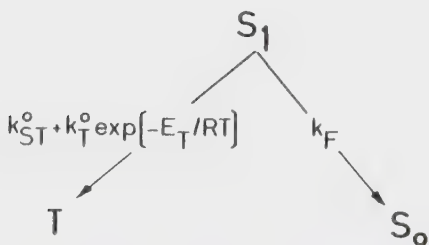
Die Quantenausbeuten der von uns untersuchten photochemischen und photophysikalischen Primärprozesse zeigen zum Teil markante Temperaturabhängigkeiten. Die experimentellen Daten wurden wiederum mit Hilfe kinetischer Modelle analysiert, wobei für einzelne Geschwindigkeitskonstanten einfache Arrhenius-Ansätze gewählt wurden.

H. LABHART [43] hat allerdings darauf hingewiesen, dass die so ermittelten Aktivierungsenergien nicht als physikalische Realität im Sinne von Energiedifferenzen, sondern vielmehr als Anpassungsparameter zu betrachten sind. Auch mit dieser Einschränkung lassen die Resultate jedoch Rückschlüsse auf Potentialbarrieren in den an den untersuchten Prozessen beteiligten Hyperflächen zu. Das oben skizzierte Vorgehen wird zudem allgemein für die Beschreibung temperaturabhängiger Reaktionen verwendet, so dass die von uns gefundenen Parameter einen Vergleich mit Literaturdaten zulassen.

1-Alkyl-indazole: Bei Anregung im langwelligen Bereich des Absorptionsspektrums (vergl. Kapitel 3.1) zeigen die von uns untersuchten 1-Alkyl- bzw. 1-H-Indazole bei Temperaturen unter 250 K keine Photoreaktion. Die Fluoreszenzausbeuten nehmen jedoch in diesem Bereich mit sinkender Temperatur noch deutlich zu (vergl. Fig.3.25 und 3.26). Im Falle von 1-t-Butyl-indazol 2w konnte für tiefe Temperaturen auch ϕ_T gemessen werden. Im Rahmen der Messgenauigkeit ergänzen sich ϕ_F und ϕ_T auf 1. P. BIRCHER [45], [46] stellte bei 1,3-Dimethyl-indazol (2m) eine deutliche Zunahme von ϕ_T mit steigender Temperatur fest, die sich in Bezug auf den von uns bestimmten Verlauf der Fluoreszenzausbeute komplementär verhält. Diese Befunde lassen sich mit dem üblichen Ansatz eines temperatur-

abhängigen "Intersystem-Crossing" [50] gemäss Schema 3.8 deuten (wegen $\phi_F + \phi_T = 1$ wurden in diesem Schema nur zwei Desaktivierungswege für S_1 berücksichtigt).

Schema 3.8



Unter photostationären Bedingungen erhält man

$$\phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_{ST}^0 + k_T^0 \exp[-E_T/RT]} \quad (3.17)$$

oder

$$\frac{1}{\phi_F} = \frac{k_F + k_{ST}^0}{k_F} + \frac{k_T^0}{k_F} \exp[-E_T/RT] \quad (3.18)$$

Dabei stellt der erste Term den Grenzwert der Fluoreszenzquantenausbeute bei tiefer Temperatur dar, für den wir ϕ_F^{00} schreiben. Man erhält aus Gleichung (3.18) eine Arrhenius-Darstellung für die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz:

$$\frac{1}{\phi_F} - \frac{1}{\phi_F^{00}} = \frac{k_T^0}{k_F} \exp[-E_T/RT] \quad (3.19)$$

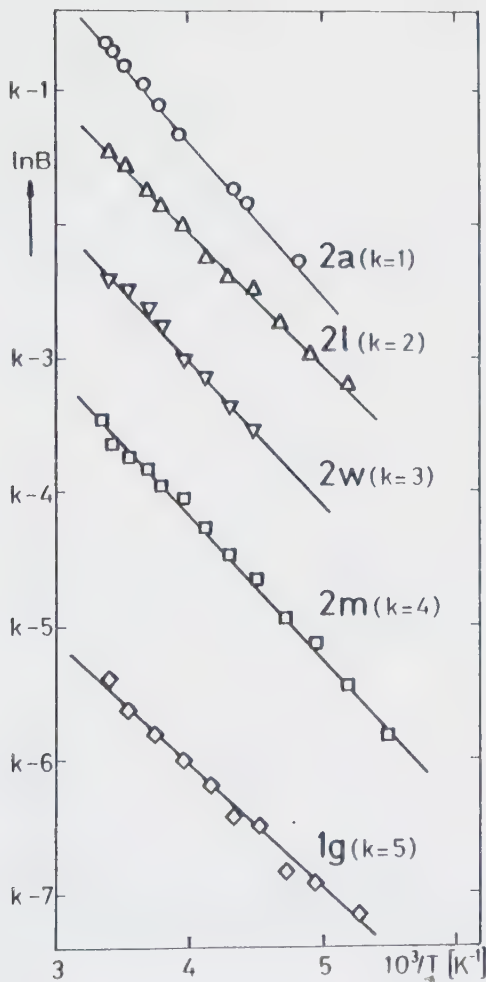


Fig.3.23

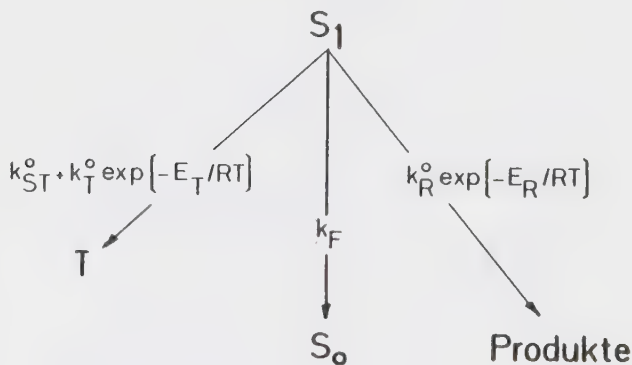
Arrhenius-Darstellungen für die Fluoreszenzquantenausbeuten verschiedener Indazole (vergl. Tab.2.1 - 2.3) gemäss Gleichung (3.19).

$$(B = 1/\phi_F - 1/\phi_F^{00})$$

Wie Fig.3.23 zeigt, ist diese Gleichung für eine grössere Zahl von Indazolderivaten gut erfüllt. Die gefundenen Arrhenius-Parameter (Tabelle 3.3) lassen sich gut mit der Annahme eines "Intersystem-Crossing" vereinbaren.

Bei Temperaturen über etwa 250 K setzt die Photoisomerisierung zu Benzonitril ein, wobei eine sehr starke Zunahme der Reaktionsquantenausbeute mit steigender Temperatur zu beobachten ist (Fig.3.25 und 3.26). Dieser Verlauf lässt sich nach Schema 3.9 mit einem Arrhenius-Ansatz für die Geschwindigkeitskonstante der Photoreaktion befriedigend beschreiben:

Schema 3.9



$$\phi_R = \frac{k_R^0 \exp[-E_R/RT]}{k_F^0 + k_{ST}^0 + k_T^0 \exp[-E_T/RT] + k_R^0 \exp[-E_R/RT]} \quad (3.20)$$

Dieser Ausdruck lässt sich umschreiben zu

$$\frac{1 - \phi_R}{\phi_R} = \frac{k_F^0 + k_{ST}^0 + k_T^0 \exp[-E_T/RT]}{k_R^0 \exp[-E_R/RT]} \quad (3.21)$$

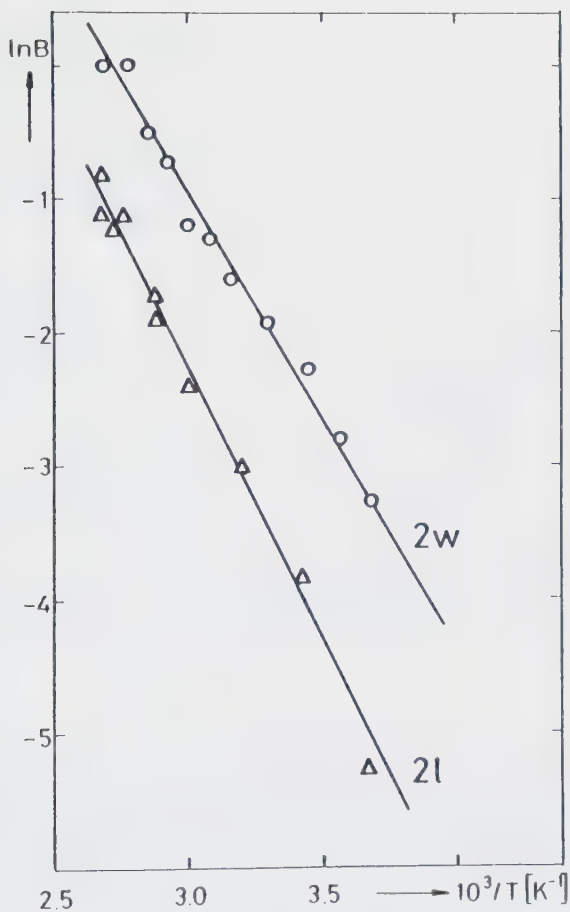


Fig. 3.24

Arrhenius-Darstellungen für die Reaktionsquantenausbeuten von 1-Methyl- (2l) und 1-t-Butyl-indazol (2w) gemäss Gleichung (3.23).

$$(B = f \cdot \phi_R / (1 - \phi_R))$$

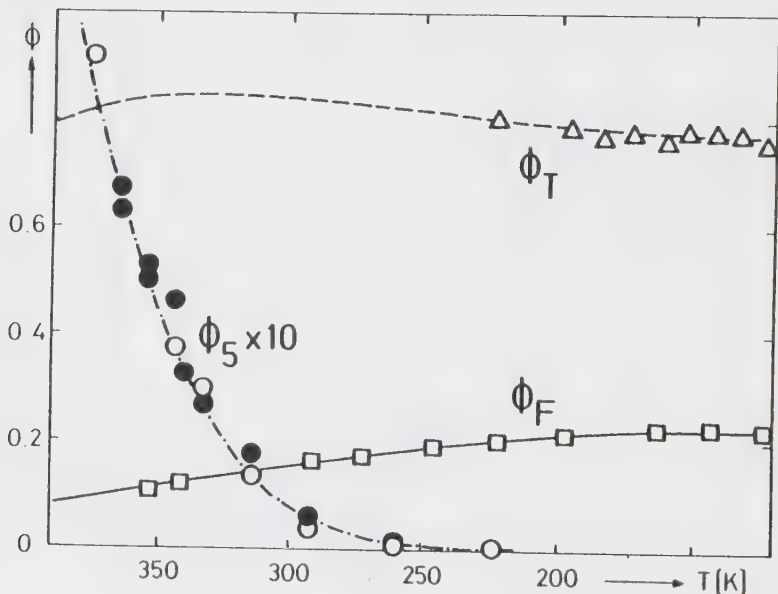


Fig. 3.25

1-t-Butyl-indazol: Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeuten für Fluoreszenz (Φ_F), "Intersystem-Crossing" (Φ_T) sowie Isomerisierung zum entsprechenden Benzonitril (●) bzw. Abnahme des Indazols (○) (alle Messungen in Dimethylbutan/n-Pentan). Die eingezeichneten Kurven sind aufgrund von Schema 3.9 mit den in Tabelle 3.3 zusammengefassten Parametern berechnet.

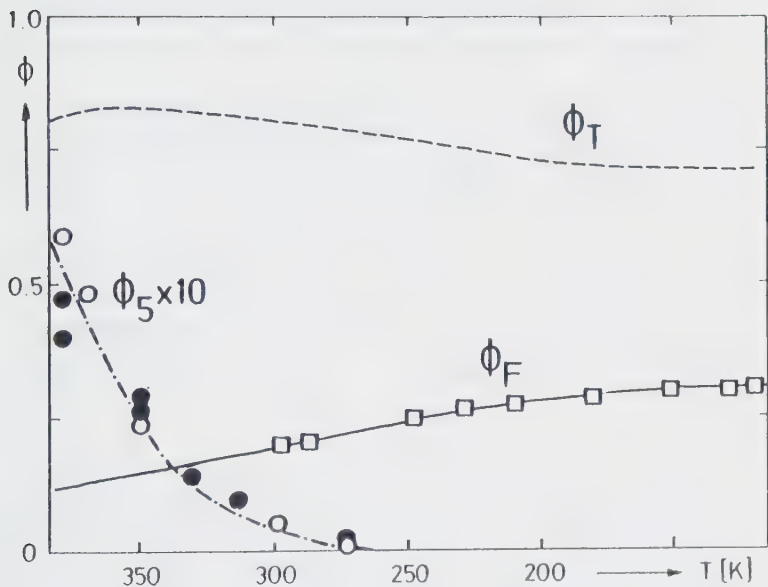


Fig. 3.26

1-Methyl-indazol: Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeuten für Fluoreszenz (ϕ_F), "Intersystem-Crossing" (ϕ_T) und Photoisomerisierung (● = Bildung von 2-Methylaminobenzonitril, ○ = Abnahme an Indazol) in Dimethylbutan/n-Pentan. Die eingezeichneten Kurven sind aufgrund von Schema 3.9 mit den in Tabelle 3.3 zusammengefassten Parametern berechnet.

Tabelle 3.3

Arrhenius-Parameter für 1-H-Indazol 2a und verschiedene 1-Alkyl-Derivate gemäss Schema 3.9 (Aktivierungsenergien in kJ/mol).

	k_{ST}^O/k_F	k_T^O/k_F	E_T	k_R^O/k_F	E_R
<u>2a</u>	1,27	61	9,3	nicht bestimmt	
<u>2l</u>	2,33	71	9,0	$2,0 \cdot 10^4$	34
<u>2m</u>	1,50	58	8,8	keine Reaktion	
<u>2w</u>	3,35	120	9,9	$1,3 \cdot 10^5$	37

und schliesslich

$$\frac{\phi_R}{1-\phi_R} = \frac{k_F}{k_F + k_{ST}^O + k_T^O \exp[-E_T/RT]} \cdot \frac{k_R^O}{k_F} \exp[-E_R/RT] \quad (3.22)$$

Der erste Faktor in Gleichung (3.22) stellt die Fluoreszenzquantenausbeute bei Abwesenheit einer Photoreaktion dar. Sie kann aufgrund der vorangegangenen Analyse mit Gleichung (3.17) auch für höhere Temperaturen berechnet werden. In Fig.3.24 ist gezeigt, dass die Auswertung der experimentellen Daten nach der Arrhenius-Gleichung

$$\frac{\phi_R}{1-\phi_R} \cdot f = \frac{k_R^O}{k_F} \exp[-E_R/RT] \quad (3.23)$$

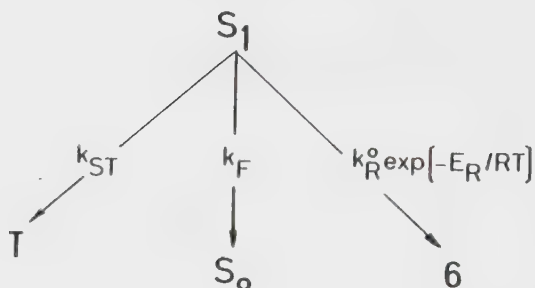
- wobei mit f der Reziprokwert der obenerwähnten Fluoreszenzausbeute bezeichnet wird - wiederum befriedigende Geraden ergibt. Die aus dieser Darstellung entnommenen Arrhenius-Parameter sind ebenfalls in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Mit Hilfe dieser Parameter lassen sich die Quantenausbeuten ϕ_F , ϕ_T und ϕ_R für einen grösseren Temperaturbereich berechnen. Fig. 3.25 und 3.26 zeigen einen Vergleich der experimentellen Daten mit diesen berechneten Kurven.

Wie bereits in Kapitel 3.1 erwähnt, lassen sich die gefundenen Aktivierungsenergien E_R im übrigen auch mit den Wellenlängenabhängigkeiten der Photoreaktion $\underline{2} \rightarrow \underline{5}$ ausgezeichnet vereinbaren.

2-Alkyl-indazole: Eine möglichst vollständige Analyse der Temperaturabhängigkeit photochemischer und photo-physikalischer Prozesse wurde wiederum für das 2,3-Dimethyl-derivat 1h angestrebt [42] [49]. Ergänzende Messungen wurden an diversen weiteren Indazolderivaten vorgenommen, wobei vor allem die nicht isomerisierenden Vertreter 1g, 1p und 1q (Tabelle 2.2) Aufmerksamkeit verdienen. Für 2,3-Dimethyl-indazol konnten in Kohlenwasserstofflösung ϕ_F , ϕ_T und ϕ_6 (die Bildung des für die Isomerisierung zu Benzimidazol verantwortlichen Zwischenproduktes, vergl. Kapitel 2.1) über einen grossen Temperaturbereich (77-320 K) bestimmt werden (vergl. Fig.3.34). Bei tiefen Temperaturen erreichen ϕ_F und ϕ_T anscheinend konstante Werte, die sich auf 1 ergänzen. Dies bedeutet, dass eine temperaturabhängige interne Konversion aus S_1 keine Rolle spielt. Die parallel verlaufende Abnahme von ϕ_F und ϕ_T mit zunehmender Temperatur und das gegenläufige Verhalten von ϕ_6 spricht für eine Singulett-Reaktion mit temperaturabhängiger Geschwindigkeitskonstante.

Schema 3.10



Ein einfaches Modell, wie es in Schema 3.10 dargestellt ist, liefert für die Temperaturabhängigkeiten von ϕ_F und ϕ_6 gemäss Gleichungen (3.24) und (3.25) Arrhenius-Diagramme mit gleichen Steigungen:

$$\frac{1}{\phi_F} - \frac{1}{\phi_F^{oo}} = \frac{k_R^o}{k_F} \exp[-E_R/RT] \quad \text{mit} \quad \phi_F^{oo} = \frac{k_F}{k_F + k_{ST}} \quad (3.24)$$

$$\frac{\phi_6}{1 - \phi_6} = \frac{k_R^o}{k_F + k_{ST}} \exp[-E_R/RT] \quad (3.25)$$

Die experimentellen Daten gehorchen jedoch nicht diesen Gleichungen, wie Fig. 3.27 deutlich zeigt.

Ähnlich gekrümmte Arrhenius-Darstellungen resultieren auch für ϕ_F und ϕ_6 der anderen untersuchten 2-Alkylindazole.

Es liegt daher nahe, für die hier beschriebenen Temperaturabhängigkeiten dasselbe Reaktionsschema zu verwenden, wie es zur Beschreibung der Fluoreszenzlöschung durch chlorierte Lösungsmittel entwickelt wurde (Kap. 3.3):

Schema 3.11

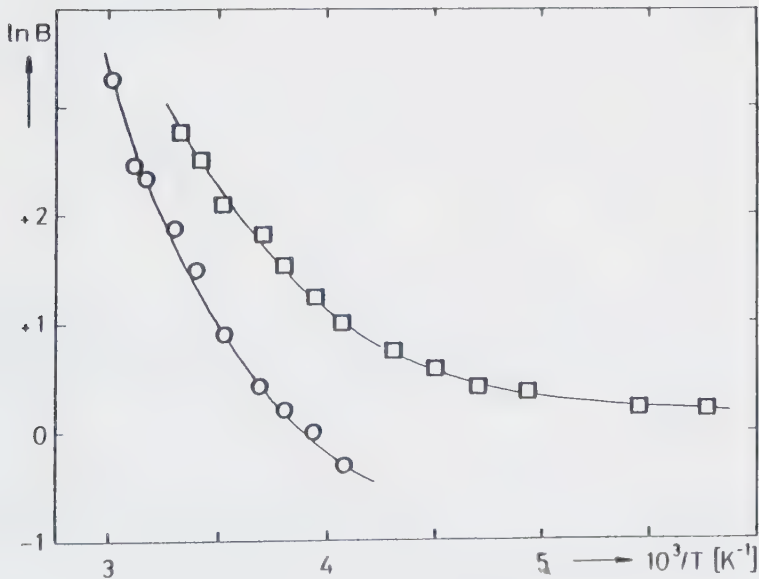
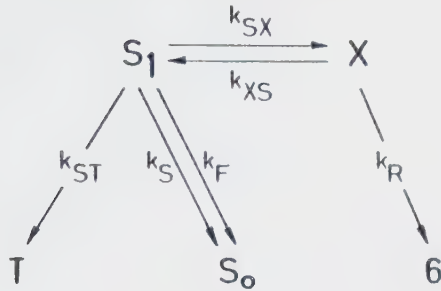


Fig. 3.27

Arrhenius-Diagramme für Fluoreszenz und Photoisomerisierung von 2,3-Dimethylindazol in Äthanol gemäss Gleichungen (3.24) und (3.25).

- Isomerisierung ($B = \phi_6/1-\phi_6$)
- Fluoreszenz ($B = 1/\phi_F - 1/\phi_F^{00}$)

Dabei können die Konstanten k_F und k_{ST} als temperaturunabhängig angenommen werden (paralleler Verlauf von ϕ_F und ϕ_T), und die Einführung einer temperaturunabhängigen Konstante k_S für interne Konversion aus S_1 ist nicht notwendig ($\phi_F + \phi_T = 1$). Als einziger temperaturabhängiger Desaktivierungsparameter für S_1 bleibt somit die Bildung von "X". Für die Konstante k_{SX} wird daher nach Arrhenius

$$k_{SX} = k_{SX}^0 \exp[-E_X/RT] \quad (3.26)$$

gesetzt.

Informationen über die Desaktivierungsprozesse von "X" konnten aus zusätzlichen Löschexperimenten gewonnen werden. In einem (allerdings beschränkten) Temperaturbereich war es möglich, vollständige Stern-Volmer-Diagramme in Funktion der Temperatur aufzunehmen. Aus den Achsenabschnitten A_0 dieser Diagramme (Fig. 3.28) konnte die Grösse

$$\frac{A_0}{\phi_F} - \frac{1}{\phi_F} = \frac{k_{SX}}{k_F} \quad (3.27)$$

(Umformung von Gleichung (3.8) mit den Definitionen aus Gleichungen (3.6), (3.12) und (3.24))

experimentell bestimmt werden. Ihre Temperaturabhängigkeit entspricht tatsächlich dem oben angenommenen Arrhenius-Verhalten für k_{SX} , und die entsprechenden Parameter k_{SX}^0/k_F und E_X können der graphischen Darstellung (Fig. 3.29) entnommen werden.

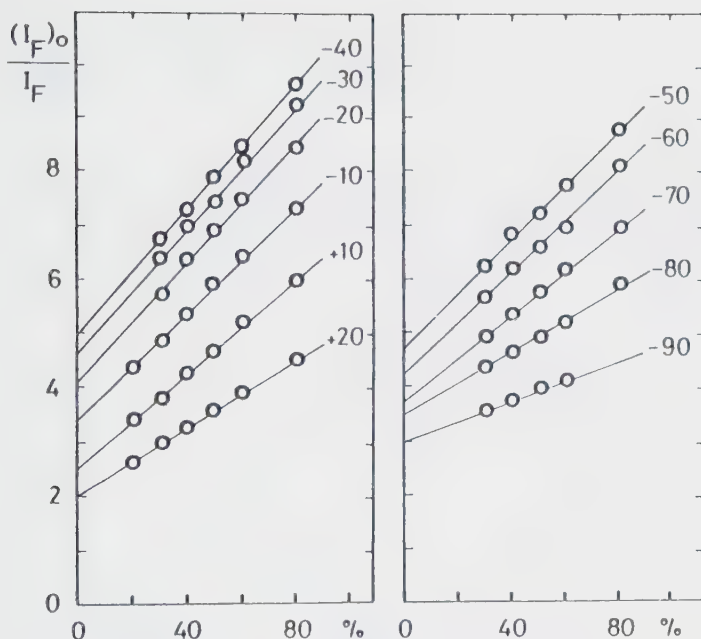


Fig. 3.28

Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlöschung von 2,3-Dimethyl-indazol in Äthanol mit Frigen 113 (Frigen-Konzentration in Vol.%, Temperatur in °C). Dargestellt ist nur der bei hohen Frigen-Konzentrationen lineare Bereich der Stern-Volmer-Diagramme (vergl. Kapitel 3.3).

Damit ist jedoch auch die Grösse

$$(\phi_{XS})_0 = a_0 \frac{k_F + k_{ST} + k_{SX}}{k_{SX}} = \frac{k_{XS}}{k_{XS} + k_R + k_X} \quad (3.28)$$

(vergl. Gl.(3.8)) bestimmt. Ihre Temperaturabhängigkeit

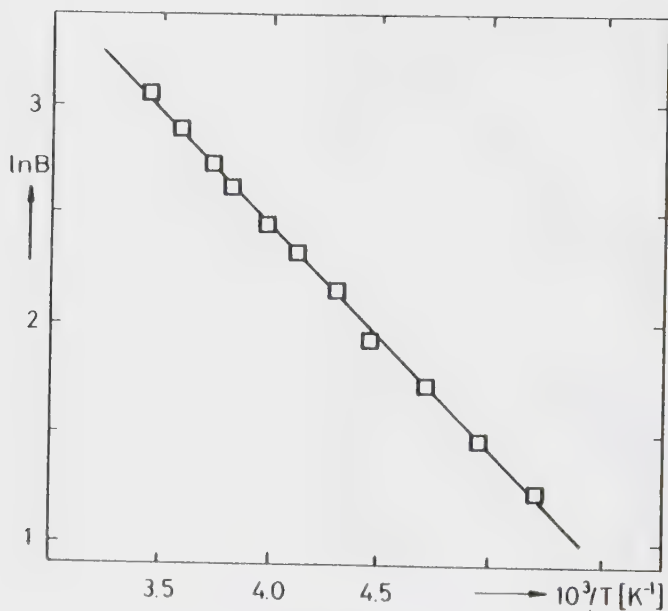


Fig. 3.29

2,3-Dimethyl-indazol in Äthanol: Bestimmung der Arrhenius-Parameter der Konstanten k_{SX} .

$$B = A_O/\phi_F - 1/\phi_F^{OO} \quad (\text{Gleichung (3.27)})$$

kann wiederum mit einem Arrhenius-Ansatz für eine einzige Desaktivierungskonstante beschrieben werden. Aufgrund der am Anfang erwähnten Temperaturabhängigkeit der Photoreaktion ist es sinnvoll, k_R als variabel anzusetzen.

Mit

$$k_R = k_R^O \exp[-E/RT]$$

wird

$$\frac{1}{(\phi_{SX}^O)_O} - \frac{k_{XS}+k_X}{k_{XS}} = \frac{k_R^O}{k_{XS}} \exp[-E/RT] \quad (3.29)$$

Bei geeigneter Wahl von $(k_{XS}+k_X)/k_{XS}$ entsteht daraus, wie in Fig. 3.30 dargestellt ist, eine Arrhenius-Gerade, aus der sich die Parameter k_X/k_{XS} , k_R^O/k_{XS} und E_R bestimmen lassen.

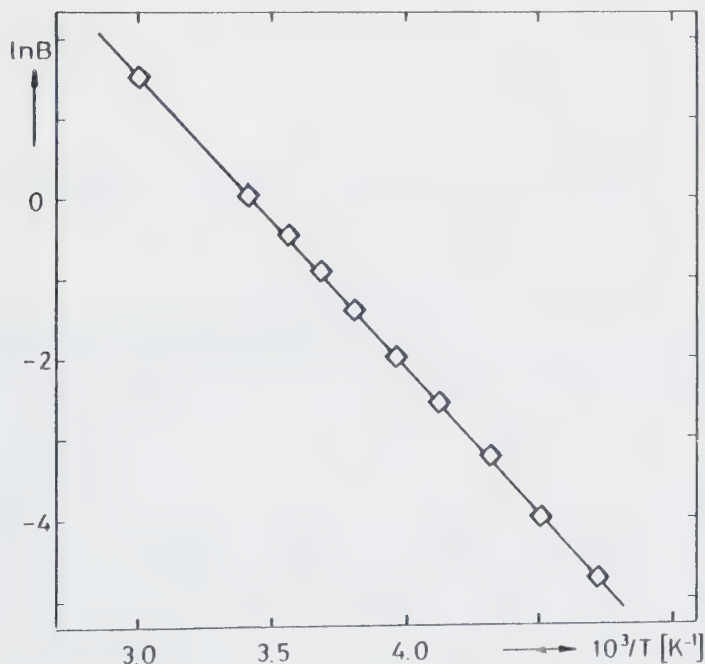


Fig. 3.30

2,3-Dimethyl-indazol in Äthanol: Bestimmung der Arrhenius-Parameter der Konstanten k_R .

$B = 1/\phi_{XS}^O - 1,08$ (Gleichung (3.29))

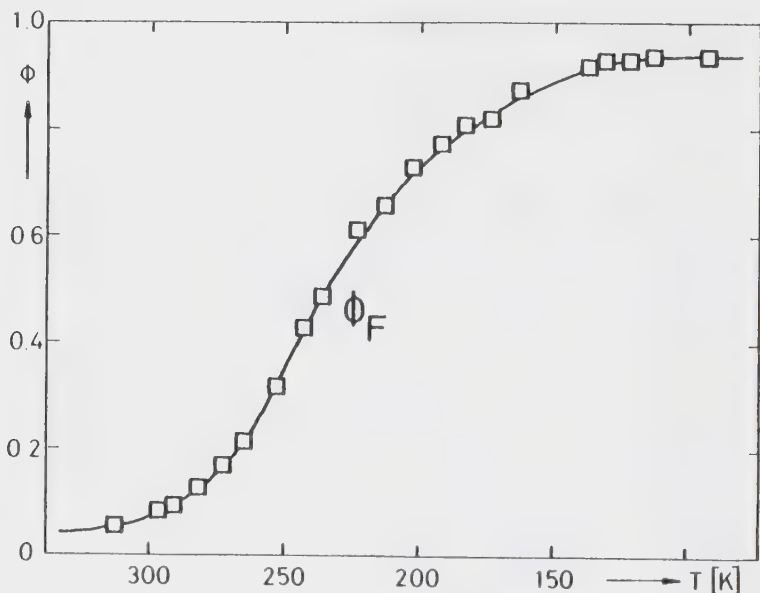


Fig. 3.31

Verlauf der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F von 2,3-Dimethylindazol in Äthanol. Die eingezeichnete Kurve ist aufgrund von Schema 3.11 mit den in Tabelle 3.4 angegebenen Parametern berechnet.

Damit sind nun sämtliche Parameter von Schema 3.11 bekannt (eine Zusammenstellung befindet sich in Tabelle 3.4), und anhand der Gleichungen (3.7), (3.8), (3.10) und (3.12) lassen sich zur Kontrolle die Temperaturabhängigkeiten von Φ_F , Φ_6 und A_O berechnen. Die entsprechenden Fig. 3.31, 3.32 und 3.33 zeigen, dass die experimentellen Werte sehr gut auf den berechneten Kurven liegen.

Allerdings wird dabei nur das relative Temperaturverhalten der Reaktionsquantenausbeute Φ_6 richtig beschrieben. Um auch die korrekten Absolutwerte zu erhalten, mussten die

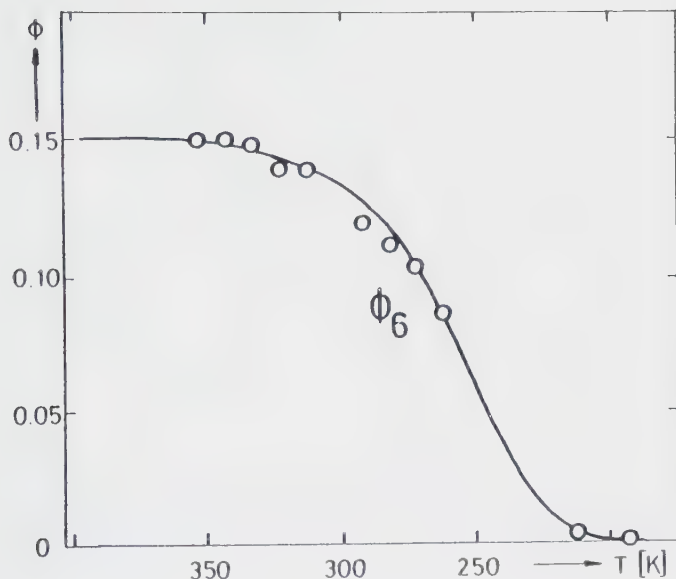


Fig. 3.32

Verlauf der Quantenausbeute für die Isomerisierung von 2,3-Dimethyl-indazol zum Zwischenprodukt 6 in Athanol. Die eingezeichnete Kurve wurde aufgrund von Schema 3.11 mit den in Tabelle 3.4 zusammengefassten Parametern berechnet und beim Hochtemperaturgrenzwert an den experimentellen Wert angepasst.

berechneten Werte für Φ_R mit einem temperaturunabhängigen Faktor multipliziert werden. Da die Messwerte für Φ_6 jedoch zur Bestimmung der Arrhenius-Parameter nicht benutzt wurden, stellt schon die korrekte Beschreibung des relativen Temperaturverhaltens eine wichtige Stütze des vorgeschlagenen Desaktivierungsmechanismus (Schema 3.11) dar.

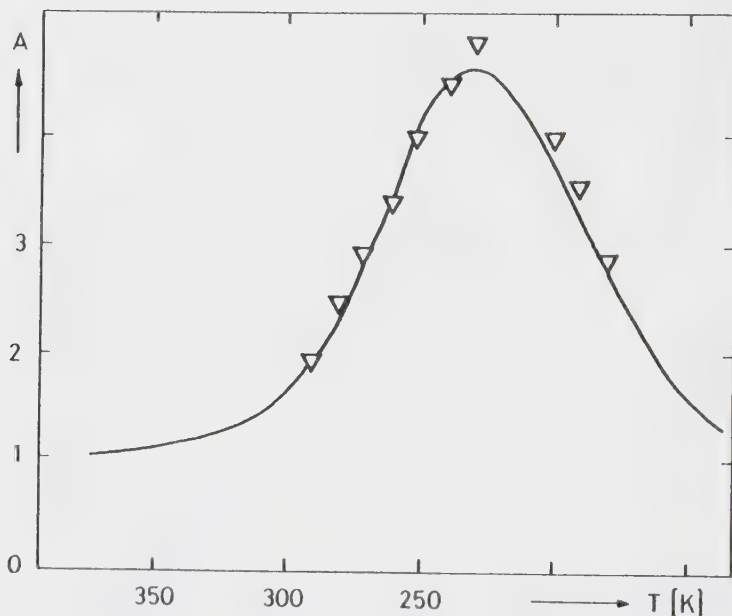


Fig. 3.33

Verlauf der Achsenabschnitte A_0 aus Fig. 3.28. Die eingezeichnete Kurve wurde aufgrund von Schema 3.11 mit den in Tabelle 3.4 zusammengestellten Parametern berechnet.

Der oben erwähnte (temperaturunabhängige) Anpassungsfaktor für die berechnete Reaktionsquantenausbeute beträgt in Äthanol 0,15, in Dimethylbutan/n-Pentan dagegen 0,29. Da keinerlei Nebenreaktion zu beobachten ist, kann dies nur bedeuten, dass der Prozess $\underline{X} \rightarrow \underline{6}$ in Schema 3.11 lediglich zu 15% bzw. 29% zum Zwischenprodukt $\underline{6}$ führt, zu 85% bzw. 71% dagegen wieder den Reaktanden im Grundzustand S_0 liefert. Es liegt also offenbar eine weitere Verzweigung des Reaktionsverlaufs vor, so dass das für die vollständige Beschreibung notwendige Reaktionsschema folgendermassen aussieht:

Schema 3.12

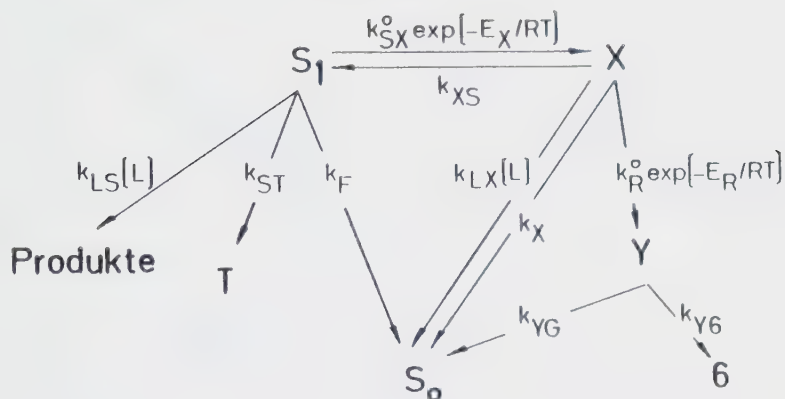


Tabelle 3.4

Zahlenwerte der in Schema 3.12 enthaltenen Parameter für einige 2-Alkylindazole (vergl. Tabelle 2.1) (Aktivierungsenergien in kJ/mol; KW: in Kohlenwasserstoff, E in Äthanol).

	<u>1h</u> (KW)	<u>1h</u> (E)	<u>1k</u> (E)	<u>1p</u> (E)	<u>1q</u> (E)
k_{ST}/k_F	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$	$7,1 \cdot 10^{-2}$
k_{SX}^0/k_F	$1 \cdot 10^4$	$7,2 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^3$	$8,2 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^3$
E_X	14,70	8,61	13,14	8,82	8,82
k_R^0/k_{XS}	$5,2 \cdot 10^5$	$3,2 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^7$	$2,1 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$
E_R	27,29	31,07	40,57	17,64	25,83
k_X/k_{XS}	0,76	0,087	0,49	0,033	0,03
k_{Y6}/k_{YG}	0,41	0,18	0,04	0,09	0

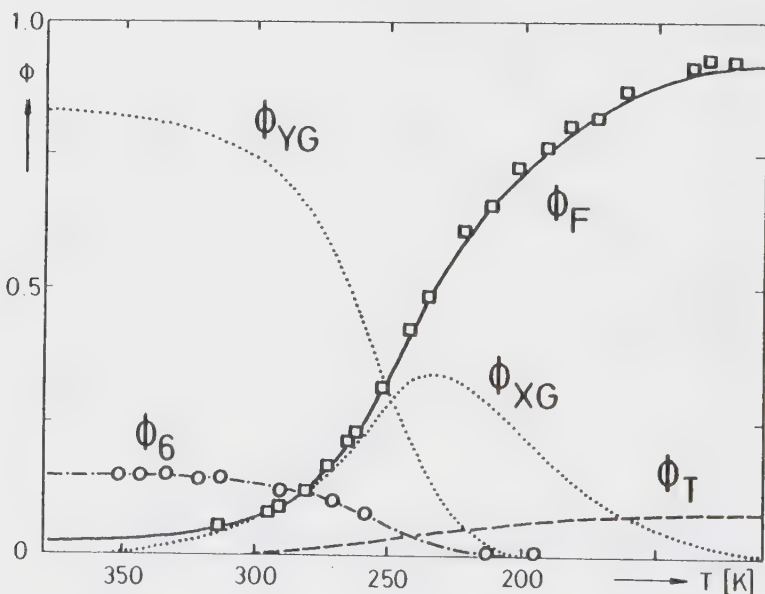


Fig. 3.34

Verlauf photochemischer und photophysikalischer Primärprozesse bei 2,3-Dimethyl-indazol 1h in Äthanol (Messwerte und berechnete Kurven). Neben Fluoreszenz (ϕ_F), "Intersystem-Crossing" (ϕ_T) und Isomerisierung (ϕ_6) ist auch der Verlauf von zwei strahlungslosen Desaktivierungsprozessen dargestellt:

ϕ_{XG} = "Interne Konversion" vom Zustand X zum Grundzustand

ϕ_{YG} = Desaktivierung entlang der Reaktionskoordinaten bis zum Punkt "Y" und Rückreaktion zum Grundzustand des Indazols (vergl. Schema 3.12).

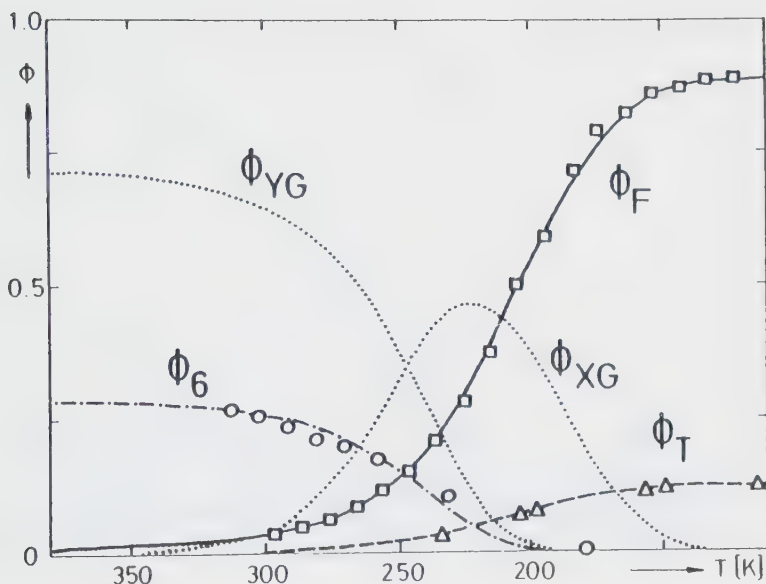


Fig. 3.35

Photochemische und photophysikalische Primärprozesse bei 2,3-Dimethyl-indazol 1h in Dimethylbutan/n-Pentan (Erklärungen siehe Fig. 3.34).

Mit Hilfe dieses Reaktionsschemas lassen sich auch die Messungen an anderen Indazolderivaten ohne weiteres interpretieren, wobei die gefundenen Parameter (Tabelle 3.4) auch eine Berechnung der experimentell nicht gemessenen Prozesse erlauben (Fig. 3.34, 3.35, 3.36, 3.37 und 3.38). Bemerkenswert ist dabei vor allem der Verlauf der beiden strahlungslosen Desaktivierungsprozesse $S_1 \rightarrow X \rightarrow S_0$ (ϕ_{XG}), der vor allem bei tiefen Temperaturen eine Rolle spielt, und $S_1 \rightarrow X \rightarrow Y \rightarrow S_0$ (ϕ_{YG}), der bei höheren Temperaturen eine sehr effiziente Desaktivierung bewirkt [49].

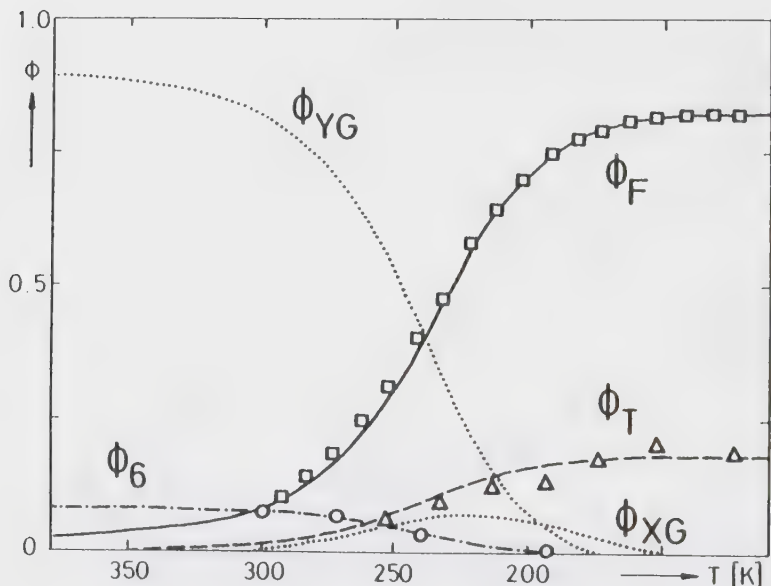


Fig. 3.36

Photochemische und photophysikalische Primärprozesse bei 2-t-Butyl-4-methyl-indazol 1p in Äthanol (Erklärungen siehe Fig. 3.34).

Bereits bei der Behandlung der Fluoreszenzlöschung (Kap. 3.3) wurde auf die Ausnahmestellung von 2-Methyl-2,3,4,5-tetrahydro-benz[c,d]-indazol 1q eingegangen. Obwohl in diesem Falle lediglich die Fluoreszenzquantenausbeute gemessen werden konnte, lässt sich deren Verlauf in Analogie zu den anderen Derivaten nach Schema 3.12 interpretieren. Dabei ergibt sich bei höheren Temperaturen eine quantitative Desaktivierung über den Reaktionsweg $S_1 \rightarrow X \rightarrow Y \rightarrow S_0$ (Fig. 3.38). Der Befund aus Kapitel 3.3 (keine sterische Hinderung der Bildung von X) kann also dahingehend erweitert werden, dass auch die Primärreaktion aus X durch die

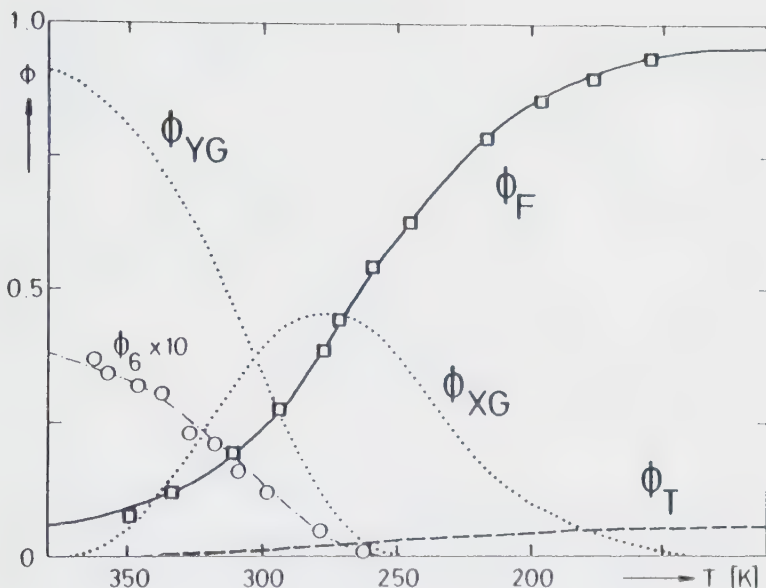


Fig. 3.37

Photochemische und photophysikalische Primärprozesse bei 2,5,7-Trimethyl-indazol 1k in Äthanol (Erklärungen siehe Fig. 3.34).

Kohlenwasserstoffbrücke noch nicht verhindert wird. Erst an der Stelle Y (Schema 3.12) findet eine quantitative Rückkehr zum Grundzustand des Indazols statt [42].

Auch 2-Phenyl-indazol 1g zeigt wie schon bezüglich Fluoreszenzlöschung ein untypisches Verhalten: Die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz lässt sich in diesem Falle nach dem für 1-Alkyl-indazole verwendeten Desaktivierungsschema mit einem einzigen temperaturabhängigen Konkurrenzprozess zu k_F auswerten. Die entsprechende Arrhenius-Darstellung ist in Fig. 3.23 enthalten, um die Analogie zu den 1-Alkyl-derivaten zu zeigen.

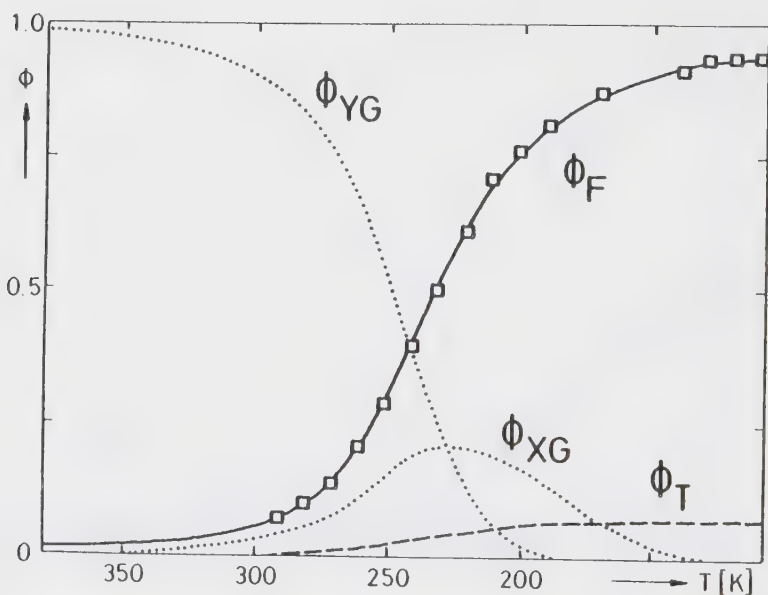


Fig. 3.38

Photophysikalische Desaktivierungsprozesse bei 2-Methyl-2,3,4,5-tetrahydro-benz[c,d]-indazol 1q in Äthanol (Erklärungen siehe Fig. 3.34).

Die Arrhenius-Parameter $k_{ST}^O/k_F = 0,21$; $k_T^O/k_F = 8,0$; $E_T = 6,5$ kJ/mol deuten darauf hin, dass der temperaturabhängige Konkurrenzprozess zur Fluoreszenz "Intersystem-Crossing" zum Triplett ist (Fig. 3.39).

Bei Betrachtung der Fig. 3.35 und 3.37 findet man schliesslich auch eine Erklärung für den starken Unterschied im Verhalten von 1h und 1k bezüglich Oxidation mit molekularem Sauerstoff (Kap. 2.4): 2,5,7-Trimethyl-indazol 1k wird in O₂-gesättigtem n-Hexan schon bei Raumtemperatur mit guten Ausbeuten zum entsprechenden Formyl-derivat oxidiert, während 2,3-Dimethyl-indazol 1h unter

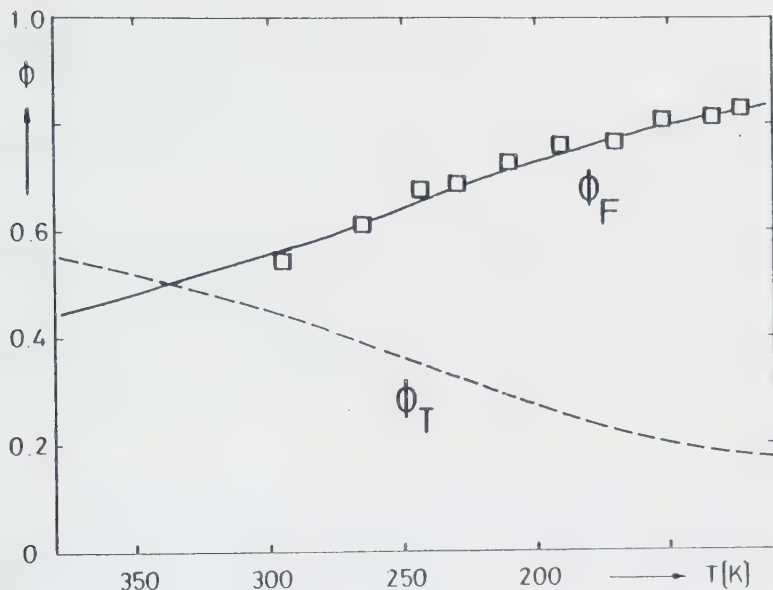


Fig. 3.39

Verlauf von Fluoreszenz und "Intersystem-Crossing" bei 2-Phenyl-indazol in Äthanol. Die eingezeichneten Kurven sind aufgrund des Desaktivierungsschemas 3.8 mit den im Text angegebenen Parametern berechnet.

diesen Bedingungen quantitativ zum Benzimidazol isomerisiert. Bei tieferen Temperaturen nimmt die Ausbeute an Oxidationsprodukten in beiden Fällen stark zu. Während jedoch 1h auch bei 200 K noch beide Reaktionen zeigt, wird 1k schon bei 250 K quantitativ oxidiert. Die Bevorzugung der aus S_1 ablaufenden Oxidation (Kapitel 3.3) bei tieferen Temperaturen kann zwanglos mit der Erhöhung der Singulett-Lebensdauer (steigendes ϕ_F) bei gleichzeitiger Abnahme der Isomerisationsausbeute ϕ_6 erklärt werden. In 1k liegt der Beginn der Photoisomerisierung jedoch bei wesentlich höheren Temperaturen als in 1h. Setzt man für die beiden Derivate dieselbe Fluoreszenzkonstante k_F - was in

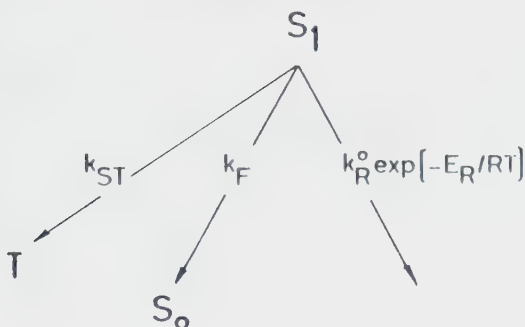
Anbetracht der sehr ähnlichen Absorptionsspektren gerechtfertigt erscheint - so wird auch die Fluoreszenzlebensdauer von 1k bei Raumtemperatur etwa 5-10mal höher als diejenige von 1h, was das unterschiedliche Verhalten bezüglich Oxidation erklärt.

Protonierte Indazole: Um allfällige Komplikationen infolge Änderung des Protonierungsgleichgewichtes bei tieferen Temperaturen zu umgehen, wurden detaillierte Messungen nur an 2-Äthyl-1-methyl-indazolium-tetrafluoroborat (3c) vorgenommen. An den protonierten 1-Methyl- bzw. 2-Methyl-Derivaten wurden lediglich die Fluoreszenzquantenausbeuten gemessen.

Ähnlich wie die neutralen 2-Alkyl-Derivate zeigt das dialkylierte Indazoliumsalz 3c eine Zunahme der Fluoreszenz- und Triplett-Quantenausbeute mit sinkender Temperatur. Dabei verlaufen ϕ_F und ϕ_T parallel und erreichen bei tiefen Temperaturen Grenzwerte, die sich auf 1 ergänzen (Fig. 3.41). Die Reaktionsquantenausbeute ϕ_{-3} (Abnahme des Eduktes) folgt zwar bei tiefen Temperaturen qualitativ dem Verlauf von $1-\phi_F-\phi_T$, ist jedoch wesentlich kleiner als dieser Wert. Bei höheren Temperaturen steigt zudem ϕ_{-3} wesentlich stärker an, als dem Verlauf von $1-\phi_F-\phi_T$ entspricht. Das Produkt 7 wird erst bei relativ hohen Temperaturen mit der Quantenausbeute ϕ_{-3} gebildet. Bestrahlungen bei tieferen Temperaturen liefern dagegen zunehmend Nebenprodukte, die nicht näher identifiziert wurden. Unterhalb etwa 230 K werden nur noch diese Nebenprodukte gebildet (ϕ_N in Fig. 3.41).

Der Verlauf von ϕ_F und ϕ_T lässt sich beschreiben mit einem zu diesen beiden Prozessen in Konkurrenz stehenden, nach Arrhenius temperaturabhängigen Prozess (Schema 3.13).

Schema 3.13



Man erhält in der üblichen Weise

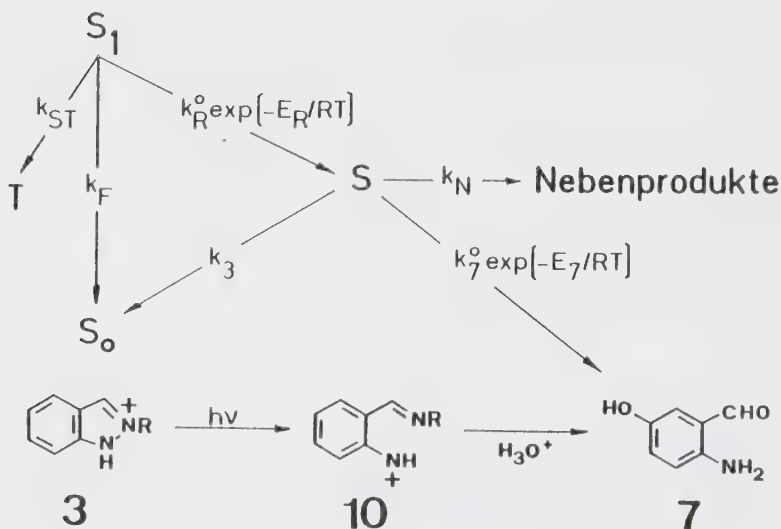
$$\phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_{ST} + k_R^0 \exp[-E_R/RT]} \quad (3.30)$$

oder

$$\frac{1}{\phi_F} - \frac{1}{\phi_{F^{OO}}} = \frac{k_R^0}{k_F} \exp[-E_R/RT] \quad (3.31)$$

Die aus den entsprechenden Arrhenius-Darstellungen (Fig. 3.40) erhaltenen Parameter (Tabelle 3.5) sind gut vereinbar mit der als photochemischen Primärschritt postulierten Ringöffnung (Kapitel 2.2). Der Verlauf dieser Primärreaktion ist in Fig. 3.41 dargestellt (gepunktete Kurve). Die Diskrepanz zwischen der gemessenen Reaktionsquantenausbeute und dem Verlauf der Primärreaktion lässt sich auch quantitativ erklären, wenn man annimmt, dass die Primärreaktion zum früher postulierten Singulett-Nitrenium-ion 10 führt. Dieses Zwischenprodukt weist drei Reaktionsmöglichkeiten auf (Schema 3.14):

Schema 3.14



- Eine rasche, praktisch temperaturunabhängige Rückreaktion zum Edukt (Geschwindigkeitskonstante k_3)
- Mindestens einen temperaturunabhängigen, zu den erwähnten Nebenprodukten führenden Reaktionsweg (k_N), wie z.B. "Intersystem-Crossing" zum Triplett-Nitreniumion, und
- eine temperaturabhängige Reaktion zu den isolierbaren Produkten **7** (k_7).

In Fig. 3.41 sind die mit den in Tabelle 3.5 zusammengefassten Parametern berechneten Kurven mit den experimentellen Werten verglichen.

Dass die nukleophile Substitution des Nitreniumions **10** mit einer Rückreaktion zu **3** in Konkurrenz steht, lässt sich durch ein zusätzliches qualitatives Experiment bele-

Tabelle 3.5

Zahlenwerte der in Schema 3.14 enthaltenen Parameter für 1-Äthyl-2-methyl-indazolium-tetrafluoroborat (3c) sowie die protonierten Derivate 1-Methyl- (3a) und 2-Methyl-Indazol (3b) (Aktivierungsenergien in kJ/mol).

	k_{ST}/k_F	k_R^O/k_F	E_R	k_N/k_3	k_7^O/k_3	E_7
<u>3a</u>	1,5	$3,6 \cdot 10^3$	16		nicht bestimmt	
<u>3b</u>	6,7	$1,2 \cdot 10^4$	17		nicht bestimmt	
<u>3c</u>	0,43	$2,9 \cdot 10^4$	18	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^3$	33

gen: Bei Raumtemperatur ist die Quantenausbeute ϕ_{-3} - bei praktisch unveränderter Fluoreszenzausbeute - in reinem Wasser wesentlich grösser als in wasserfreiem Äthanol, das als schlechteres Nukleophil stärker durch die Rückreaktion konkurrenziert werden kann. Eine weitere Stütze des postulierten Mechanismus findet sich zudem in präparativen Untersuchungen von GEORGARAKIS [17,18]: Die nukleophile Substitution des Nitreniumions 10 wird durch Substituenten in Stellung 5 (Stelle des nukleophilen Angriffs), sowie durch Substitution an den Stellen 1 und 7 (sterische Hinderung der Resonanzstabilisierung des Singulett-Nitreniumions) verlangsamt. Präparativ werden bei den 1,5-, 1,7-, 5,7- und 1,5,7-Methyl-Derivaten nicht die normalen Produkte 7, sondern einer Triplet-Reaktion zugeschriebene Reduktionsprodukte gefunden. Dies entspricht einer Bevorzugung des Reaktionsweges k_N in Schema 3.14.

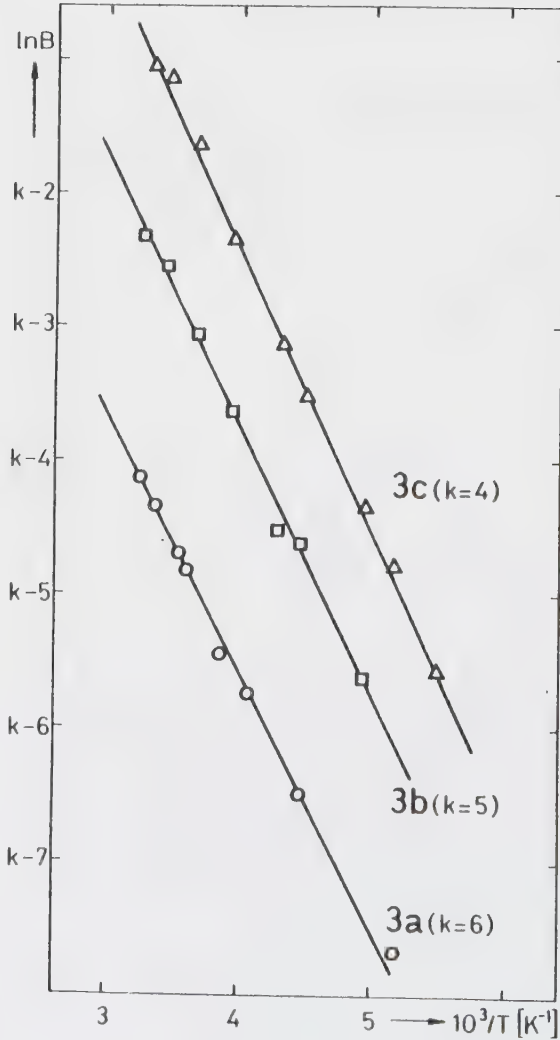


Fig. 3.40

Arrhenius-Darstellungen für die Fluoreszenz protonierter Indazole nach Gleichung (3.31).

$$B = 1/\phi_F - 1/\phi_F^{00}$$

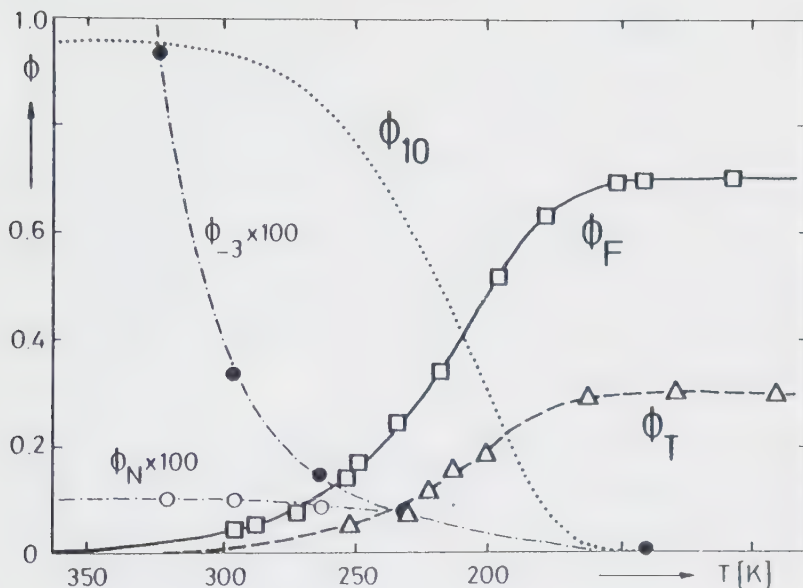


Fig. 3.41

Verlauf photochemischer und photophysikalischer Prozesse bei 2-Äthyl-1-methyl-indazolium-tetrafluoroborat in Äthanol.

Neben den Quantenausbeuten für Fluoreszenz (ϕ_F) und "Intersystem-Crossing" (ϕ_T) sind auch der Verlauf der totalen Reaktionsquantenausbeute (ϕ_{-3}), der Anteil an Nebenprodukten (ϕ_N) sowie der Verlauf der Primärreaktion zum Nitreniumion 10 (ϕ_{10}) eingezeichnet.

Die Kurven sind aufgrund von Schema 3.14 mit den in Tabelle 3.5 zusammengefassten Parametern berechnet.

3.5. Verhalten bei Temperaturen um 77 K in Lösungsmittelgläsern

Wie im voranstehenden Kapitel gezeigt wurde, weisen die untersuchten Indazole bei Temperaturen unter etwa 140 K konstante Quantenausbeuten für Fluoreszenz und "Inter-system-Crossing" auf. Bei 140 K sind 2-Alkyl-indazole, Indazoliumsalze und bei langwelliger Anregung auch 1-Alkyl-indazole bemerkenswert photostabil. Die Reaktionsquantenausbeuten liegen bei diesen Bedingungen unter 10^{-4} . Photochemische Umwandlungen sowie strahlungslose Desaktivierungsprozesse (vergl. Kap. 3.4) spielen in diesem Temperaturbereich also keine Rolle.

Bestrahlungen in Lösungsmittelgläsern bei 77 K liefern jedoch die in Kapitel 2.3 beschriebenen 2-Amino-benzylidenamine 11 (Schema 2.15) mit Quantenausbeuten, die deutlich über dem erwähnten Wert von 10^{-4} liegen [26]. Der Verlauf von ϕ_{11} im Bereich von 77-140 K ist in Fig. 3.42 für 2,3,4,7-Tetramethyl-indazol und 2-Äthyl-1-methyl-indazolium-tetrafluoroborat dargestellt. In beiden Fällen ist ein starker Anstieg der Reaktionsquantenausbeute in diesem Temperaturintervall zu beobachten, wobei bei tieferen Temperaturen wiederum ein Grenzwert erreicht zu werden scheint.

Sowohl die erwähnte Konstanz von ϕ_F und ϕ_T als auch die präparativen Befunde (Kapitel 2.3) lassen vermuten, dass die Bildung von 11 eine Triplett-Reaktion darstellt. Allerdings sind die Quantenausbeuten so gering, dass auch eine Singulett-Reaktion nicht zu einer messbaren Abnahme von ϕ_F und ϕ_T führen würde.

Im Falle einer Triplett-Reaktion könnte der beobachtete Anstieg der Quantenausbeute ϕ_{11} mit sinkender Temperatur mit einem entsprechenden Verlauf der Triplett-Lebensdauer

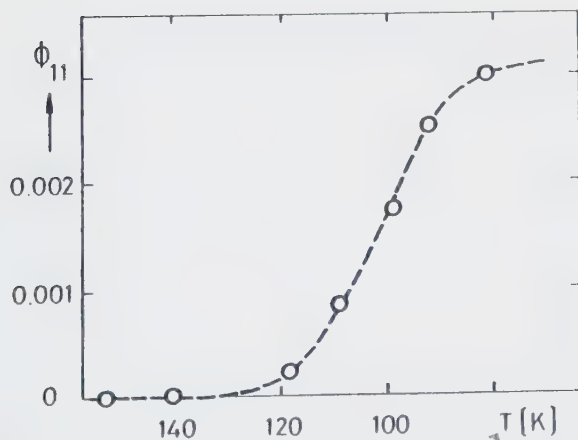
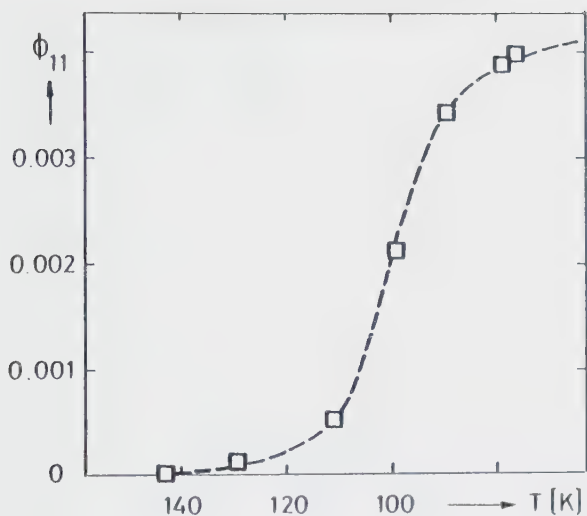


Fig. 3.42

Verlauf der Quantenausbeute für die Bildung von 2-Aminobenzylidenamin **11** aus 2,3,4,7-Tetramethyl-indazol (oben) und 2-Äthyl-1-methyl-indazolium-tetrafluoroborat (unten) (Bestrahlungen in 96% Äthanol).

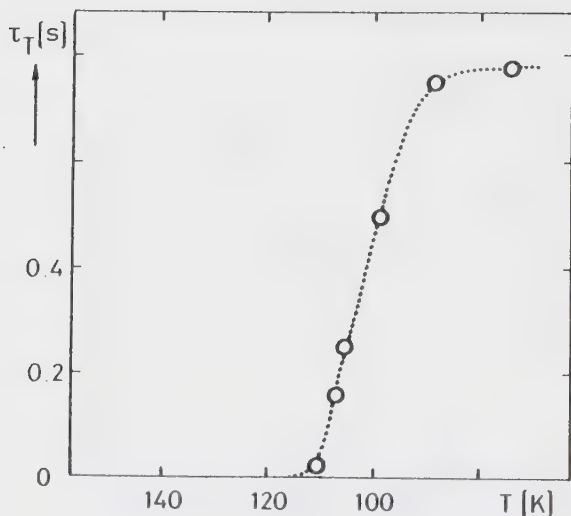


Fig. 3.43

Verlauf der Triplett-Lebensdauer (Abklingzeit der Phosphoreszenz) von 2,3,4,7-Tetramethyl-indazol in Äthanol.

erklärt werden. Die Quantenausbeute einer aus dem phosphoreszierenden Triplett-Zustand ablaufenden Reaktion ist

$$\phi_{TR} = \phi_T \cdot k_{TR} \cdot \tau_T \quad (3.32)$$

wobei τ_T die experimentelle Abklingzeit der Phosphoreszenz und k_{TR} die Geschwindigkeitskonstante der Primärreaktion darstellt. Tatsächlich zeigen die untersuchten Indazolderivate im hier zur Diskussion stehenden Temperaturintervall eine starke Änderung von τ_T (Fig. 3.43).

Mit den in Fig. 3.42 und 3.43 dargestellten Daten und $\phi_T = 0,87$ erhält man für k_{TR} Werte in der Größenordnung von $10^{-2} - 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Dies ist auch bei Berücksichtigung der grossen Fehlergrenzen und einer eventuellen kleinen Aktivierungsenergie ein zu kleiner Wert für eine spin-erlaubte Isomerisierung vom Indazol-Triplett zum Triplett-Nitren (vergl. Schema 2.16). Für eine solche Isomerisierung wären Werte in der Größenordnung von $10^{10} - 10^{12} \text{ s}^{-1}$ zu erwarten. Gegen eine Reaktion aus T_1 sprechen auch Untersuchungen des Lumineszenzverhaltens von 2-Alkyl-indazolen bei 77 K. Wie schon in Kap. 2.3 erwähnt wurde, ist bei Bestrahlungsexperimenten bei dieser Temperatur ein Zwischenprodukt zu beobachten, dem die Struktur eines Arylnitrens 9 zugeordnet werden kann. Dieses Zwischenprodukt zeigt eine stark strukturierte Emission im roten Spektralbereich, die aufgrund ihres Anregungsspektrums als Fluoreszenz des Nitrens angesprochen werden muss (Fig. 3.44).

Werden die Bestrahlungsexperimente an 2-Alkyl-indazolen in einem Phosphoroskop durchgeführt, so kann diese Fluoreszenz mit der zu erwartenden kurzen Induktionsperiode (das Arylnitren 9 muss zunächst photochemisch erzeugt werden) als sehr kurzlebige, "spontane" Emission beobachtet werden. Das Anregungsspektrum entspricht dem in Fig. 3.44 gezeigten, in einem normalen Fluoroskop aufgenommen Spektrum. Daneben ist aber schon zu Beginn des Experimentes (d.h. ohne Induktionsperiode) eine verzögerte Emission mit einer Abklingzeit von etwa 10^{-3} s zu beobachten. Das Spektrum dieser verzögerten Emission ist identisch mit demjenigen des Arylnitrens 9, das Anregungsspektrum aber entspricht demjenigen der spontanen Fluoreszenz des Indazols (Fig. 3.45). Die Quantenausbeute beträgt etwa 0,003, entspricht also ungefähr der Quantenausbeute für die Bildung des Imins 11 bzw. des Nitrens 9. Das bedeutet aber, dass das Nitren 9 in einer adiabatischen Reaktion im ange-

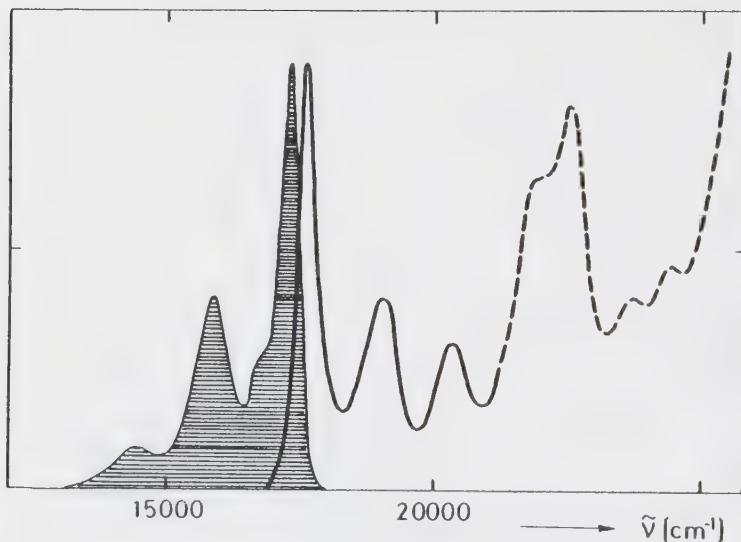


Fig. 3.44

2,3,4,7-Tetramethyl-indazol: Emissions- (schraffiert) und Anregungsspektrum eines Zwischenproduktes, das bei Bestrahlung in 2-Methylpentan bei 77 K gebildet wird. Das Anregungsspektrum entspricht im langwelligen Teil (ausgezogen) dem Absorptionsspektrum, das dem Nitren 9 zugeschrieben wurde (vergl. Fig. 2.8).

regten Zustand gebildet wird. Die Abklingzeit von 1 ms muss in diesem Falle auf eine Vorstufe des Nitrens zurückzuführen sein, da der emittierende Zustand wesentlich kürzerlebig ist. Der Triplett-Zustand des Indazols kommt hierfür nicht in Frage, da seine Lebensdauer unter identischen Bedingungen etwa 0,8 s beträgt (Fig. 3.42).

Es muss also angenommen werden, dass die Bildung von 9 und damit auch von 11 nicht aus T_1 erfolgt und somit auch die in Fig. 3.42 dargestellte Temperaturabhängigkeit von ϕ_{11} nicht mit der Triplett-Lebensdauer τ_T zusammenhängt. Eine andere Erklärungsmöglichkeit ergibt sich aus weiteren

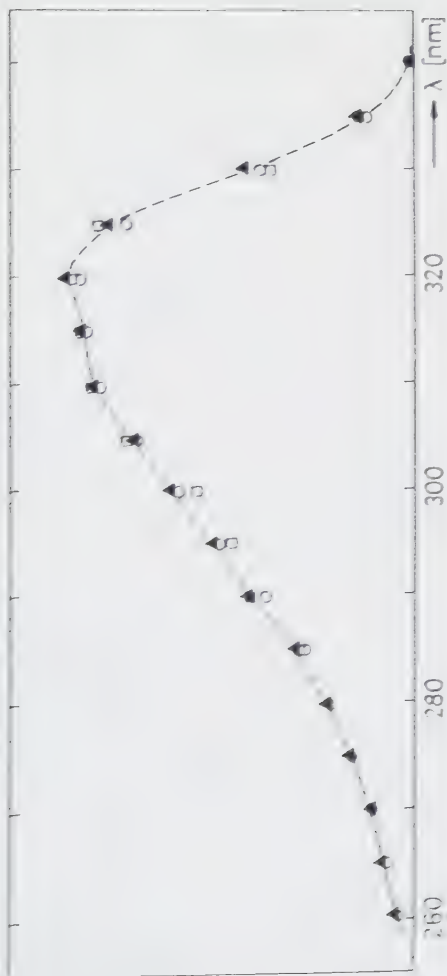


Abb. 3.12

Absorptionsspektren verschiedener Konzentrationen bei Bestrahlung von 2,3,4,7-Tetramethyl-indazol in 2-Methylpentan bei 77 K:

- ▲ Konzentration 10^{-4} mol/l
- Verzögerte Fluoreszenz des Indazols ($\tau = 1$ ns)
- Indazolderivate Fluoreszenz des Indazols ($\tau = 1$ ns)

Untersuchungen des Lumineszenzverhaltens von Indazolen. Normalerweise zeigen Fluoreszenzspektren eine nur schwache Blauverschiebung mit sinkender Temperatur. Schon PANTKE [47] hat darauf hingewiesen, dass diese Verschiebung bei 2-t-Butyl-4-methyl-indazol 1w aussergewöhnlich gross ist. Dieser Effekt ist bei 2-Alkyl-indazolen allgemein zu beobachten: Das Fluoreszenzspektrum weist bei 77 K die normale, zum ersten Absorptionsübergang spiegelbildliche Form auf, während bei höheren Temperaturen eine starke Verbreiterung und Rotverschiebung zu beobachten ist. Besonders stark sind diese Effekte bei protonierten Indazolen (Fig. 3.46). Auch hier geht eine extreme Stoke'sche Rotverschiebung der Fluoreszenz bei höheren Temperaturen in ein zur Absorption nahezu spiegelbildliches Verhalten bei 77 K über. Die Messungen am Dialkylsalz 3c zeigen, dass es sich hierbei nicht um eine Verschiebung des Protonierungsgleichgewichtes handelt. Auch Lösungsmittelleffekte spielen offenbar keine Rolle: Das erwähnte Indazoliumsalz 3c zeigt die gleichen Effekte in verschiedenen Lösungsmitteln und sogar in reiner kristalliner Form.

Ähnliche spektrale Verschiebungen von Fluoreszenzspektren wurden in der Literatur für Substanzen beschrieben, die eine starke interne Beweglichkeit aufweisen, welche eine Stabilisation angeregter Zustände durch Deformation ermöglicht. Diese Deformation kann bei tiefen Temperaturen und hohen Viskositäten unterdrückt werden. Die Fluoreszenzemission erfolgt dann aus einem nicht relaxierten (Franck-Condon-) Zustand.

Vergleicht man nun die spektrale Verschiebung des Fluoreszenzspektrums mit ϕ_{11} , so findet man eine ausgezeichnete Korrelation dieser beiden Grössen (Fig. 3.47). Der Anstieg der Reaktionsquantenausbeute könnte demnach auf eine erhöhte Reaktivität nicht relaxierter Molekülzustände zurückzuführen sein.

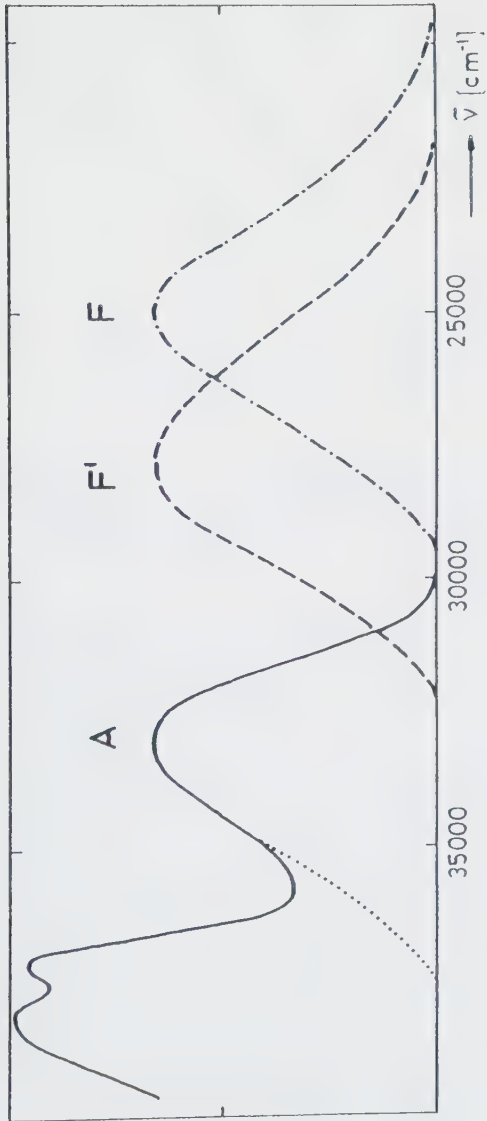


Fig. 3.46

Absorptions- (A) und Fluoreszenzspekter (F) von 1-methyl-2-naphthyl-intactium-terephthaloborat 3C in Chloroform.

F = Fluoreszenz bei Raumtemperatur

F' = Fluoreszenz bei 7° K

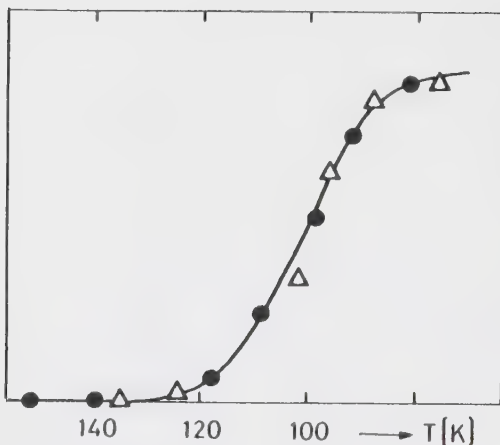


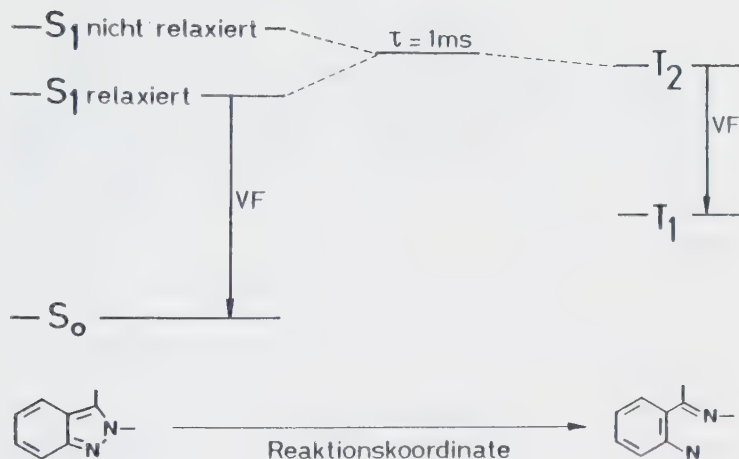
Fig. 3.47

Verlauf der Reaktionsquantenausbeute ϕ_{11} (●) und spektrale Verschiebung des Fluoreszenzmaximums (Δ) bei 2-Äthyl-1-methyl-indazolium-tetrafluoroborat (willkürlicher Massstab).

Im Falle der neutralen 2-Alkyl-indazole lässt sich zwar die in Fig. 3.47 dargestellte Korrelation wegen der wesentlich schwächeren spektralen Verschiebung nicht ebenso eindeutig zeigen, doch spricht in diesem Fall eine weitere Beobachtung für die Beteiligung nicht relaxierter Molekülzustände an der Reaktion zu 9:

Bei den erwähnten Experimenten im Phosphoroskop ist neben der verzögerten Fluoreszenz des Nitrens auch eine verzögerte Fluoreszenz des Indazols mit identischer Abklingzeit zu beobachten. Das Anregungsspektrum ist wiederum dasjenige der spontanen Fluoreszenz (Fig. 3.45). Die für die Bildung des Nitrens verantwortliche Vorstufe mit einer Lebensdauer von 1 ms kann also auch zum fluoreszierenden Singulett-Zustand des Indazols zurückreagieren

Schema 3.15



(da die Triplett-Lebensdauer, wie schon erwähnt, 0,8 s beträgt, kann es sich nicht um eine T-T-Anihilations-Fluoreszenz handeln).

Auch wenn die thermische Relaxation der beteiligten Molekülzustände soweit verlangsamt ist, dass eine Fluoreszenzemission aus nicht relaxierten Zuständen erfolgt, ist anzunehmen, dass während der Lebensdauer der unbekannten Vorstufe (1 ms) eine wenigstens teilweise Deformation zu einem tiefer liegenden Singulett-Zustand eintreten kann. Schema 3.15 zeigt vereinfacht den Entstehungsmechanismus der beiden verzögerten Fluoreszenzen (VF) und den postulierten Bildungsweg für das Triplett-Nitren.

Setzt man für die Lebensdauer von S_1 etwa 10^{-8} s [47], so erhält man für die Geschwindigkeitskonstante der Umwandlung von S_1 in T_2 des Nitrens $10^6 - 10^7 \text{ s}^{-1}$.

Dieser Wert liegt in der richtigen Grössenordnung für eine Reaktion mit "Intersystem-Crossing".

Für 1-Alkyl-indazole wurde bei 77 K keine neue Photo-reaktion festgestellt. Dies mag damit zusammenhängen, dass in diesem Falle wegen der Alkylsubstitution an N(1) wesentlich instabilere Vinylnitrene gebildet werden müssten. Andererseits zeigen 1-Alkyl-indazole aber auch die erwähnten Verschiebungen der Fluoreszenzspektren nicht [47].

4. VERLAUF DER POTENTIAL-HYPERFLÄCHEN FÜR DIE UNTERSUCHTEN REAKTIONEN

Der Verlauf der an der Reaktion beteiligten Potentialhyperflächen entlang den jeweiligen Reaktionskoordinaten wird im folgenden in Form von "Salem-Diagrammen" [6][7] dargestellt.

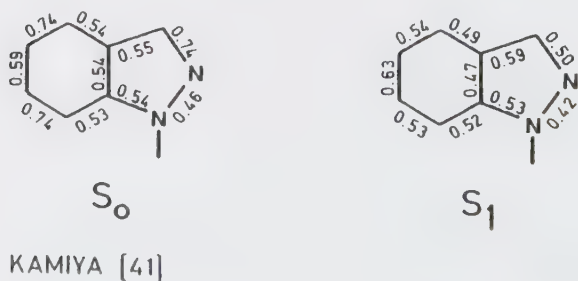
Nach SALEM werden Primärprodukte als "Diradikale" [37] mit zwei formal ungepaarten Elektronen in mehr oder weniger lokalisierten Molekülorbitalen betrachtet. Diese Spezies können diradikaloide (D) oder zwitterionische (Z) Elektronenkonfigurationen aufweisen. Für Symmetrieüberlegungen wird als einziges Symmetrieelement eine Spiegelebene durch die an der Reaktion direkt beteiligten Atome angenommen (C_s -Symmetrie). Elektronen in bezüglich dieser Ebene symmetrischen Orbitalen (Symmetrie A' oder " σ ") sind in den folgenden Formeln mit " σ " und Elektronen in antisymmetrischen Orbitalen (Symmetrie A'' oder " π ") mit " π " bezeichnet. Nach den einfachsten Regeln von SALEM, DAUBEN und TURRO [6] werden Edukt- und Produktzustände gleicher Gesamtsymmetrie durch gerade "Korrelationslinien" miteinander verbunden. Dieses Verfahren gibt zwar Aufschluss über "erlaubte" und "verbotene" Reaktionswege, es ebnet aber die meisten Maxima und Minima der Hyperflächen grosszügig aus [52]. Für eine etwas detailliertere Analyse wurden daher in erster Näherung Zustände mit gleicher Symmetrie aller an der Reaktion direkt beteiligten Elektronen miteinander korreliert (dünne Linien in Fig. 4.1 - 4.8) und Kreuzungen von Korrelationsgeraden gleicher Gesamtsymmetrie erst nachträglich "vermieden" (fettgezeichneter Verlauf der Hyperflächen in Fig. 4.1 - 4.8). Die in vielen Fällen unbestimmte relative energetische Lage der elektronischen Zustände von Zwischen- bzw. Primärprodukten wurde jeweils so gewählt, dass die

Befunde der in Kapitel 3 dargestellten kinetischen Analysen möglichst gut reproduziert wurden. Selbstverständlich können auch die auf diese Weise den Messdaten angepassten Korrelationsdiagramme den "wahren" Verlauf der Potentialhyperflächen höchstens sehr vereinfacht und schematisch wiedergeben. Trotzdem ist es mit ihrer Hilfe in den meisten Fällen möglich, den Reaktionsverlauf auf der Basis von Molekülstrukturen zu interpretieren.

4.1. Reaktionen der 1-Alkyl-indazole

Quantenchemische Berechnungen [36][41] zeigen, dass die tiefsten angeregten Zustände S_1 , S_2 und T_1 von 1-Alkyl- bzw. 1-H-Indazolen $\pi\pi^*$ -Konfigurationen aufweisen. Die für den elektronischen Grundzustand berechneten π -Bindungsordnungen [41] sind in Übereinstimmung mit der normalerweise gezeichneten benzoiden Resonanzstruktur mit mehr oder weniger lokalisierter Doppelbindung zwischen N(2) und C(3) (Schema 4.1). Im tiefsten angeregten Zustand S_1 dagegen sollte nach diesen Berechnungen ein eher delokalisiertes π -System vorliegen. Die Bindung N(1)-N(2) ist in beiden Elektronenkonfigurationen die schwächste, was die Ausbildung des postulierten Primärproduktes B (Schema 2.8, Seite 27) begünstigen sollte.

Schema 4.1

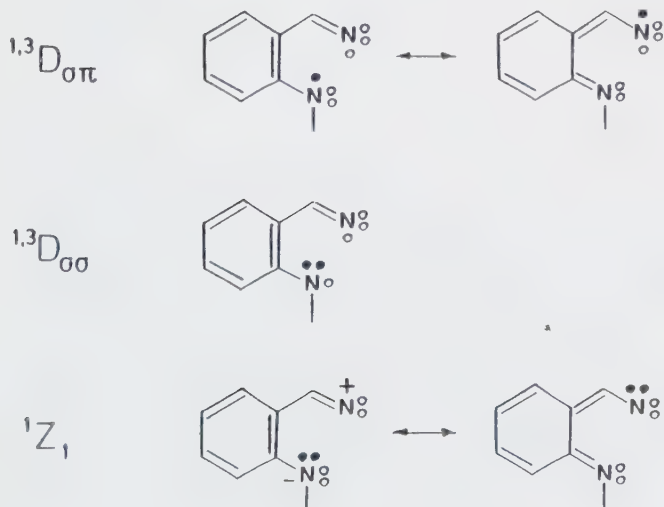


Die energetische Lage von S_1 , S_2 und T_1 kann ohne Schwierigkeiten den Absorptions- und Emissionsspektren entnommen werden (vergl. Fig.1.1). Aufgrund des experimentell nachgewiesenen zweifachen "Intersystem-Crossing" (Tabelle 3.3, Seite 98) muss auf einen höher angeregten Triplettzustand T_n geschlossen werden, der energetisch sehr nahe bei S_1 liegt [50].

Für die energetisch günstigsten Elektronenkonfigurationen des diradikaloiden Primärproduktes 3 können wir nach SALEM die in Schema 4.2 dargestellten "Resonanzstrukturen" schreiben.

Die Struktur $D_{0\pi}$ entspricht dabei dem vermutlichen (Triplett-) Grundzustand eines Vinylnitrens [44], während $D_{0\sigma}$ die Elektronenkonfiguration eines " $n\pi^*$ "-angeregten Vinylnitrens aufweist. Wir setzen dementsprechend

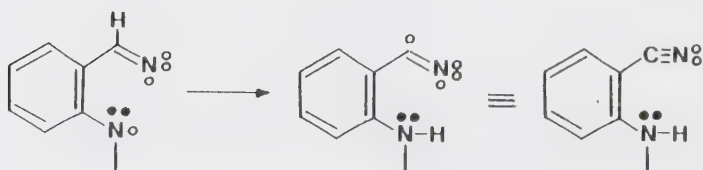
Schema 4.2



$D_{0\pi}$ (Gesamtsymmetrie A'') als Grundzustand und D_{00} (Symmetrie A') als ersten angeregten Zustand von B. Z_1 dürfte einem höher angeregten Zustand entsprechen.

Für die im Reaktionsverlauf nachfolgende H-Abstraktion zum Benzonitril 5 weist $^1D_{00}$ die richtige Elektronenkonfiguration auf: Man erhält gemäss Schema 4.3 direkt den Grundzustand des Produktes. Dies gilt allerdings nur, solange die planare Reaktionsgeometrie erhalten bleibt. Eine Drehung um die Bindung C(10)-N(1) erlaubt auch aus $D_{0\pi}$ eine H-Abstraktion direkt zum Grundzustand des Nitrils. Da es sich um eine intramolekulare Reaktion handelt, führt dagegen eine Abstraktion aus dem Triplett-Diradikal zu einem (angeregten) Triplettzustand des Produktes.

Schema 4.3



Für eine Reaktion aus dem Singulett-Zustand des Indazols erhält man somit das in Fig. 4.1 dargestellte Korrelationsdiagramm. Es widerspiegelt alle experimentellen Befunde: Die Reaktion aus S_1 erfordert eine thermische Aktivierung (Seite 91 ff). Das über eine Kreuzung der Elektronenkonfiguration des Grundzustandes mit derjenigen eines angeregten Zustandes ("Trichter" [1]) direkt im Grundzustand erzeugte Primärprodukt $D_{0\pi}$ kann sehr schnell zum Grundzustand des Nitrils weiterreagieren. Für eine Rückreaktion zum Indazol muss dagegen eine - allerdings nicht sehr hohe - Potentialbarriere überwunden werden (vergl. Seite 53).

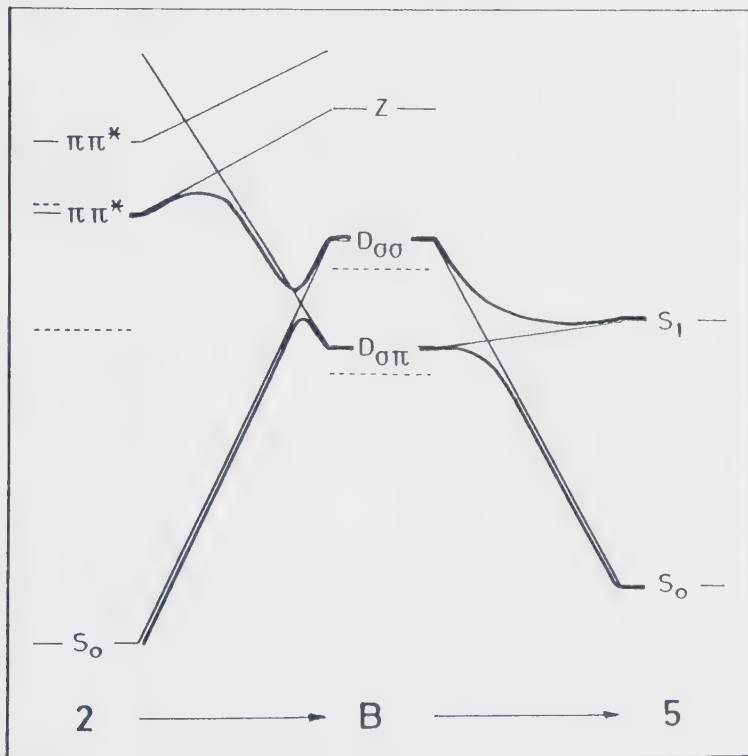


Fig. 4.1

Korrelationsdiagramm für eine Singulett-Reaktion vom 1-Alkyl-indazol 2 zum Benzonitril 5 über eine diradikaloide Zwischenstufe B.

Die relative Lage der Edukt-Zustände ist für 1-Methyl-indazol massstäblich korrekt gezeichnet (----- Lage der Triplett-Zustände, vergl. Fig. 4.2).

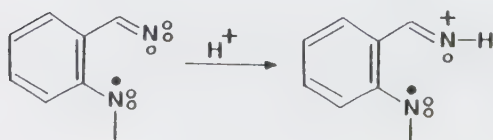
Weitere Erklärungen siehe Text.

Im Falle von an C(3) substituierten Derivaten würde das Produkt einer H-Abstraktion wiederum ein energetisch sehr ungünstiges "Diradikal" darstellen. Aufgrund des vorliegenden Korrelationsdiagramms muss angenommen werden, dass in diesem Falle die Rückreaktion aus $D_{\sigma\pi}$ zum Grundzustand des Indazols bevorzugt wird. Dies ist eine mögliche Erklärung für die Stabilität von 1,3-Dialkylindazolen, für die z.Z. aber experimentelle Bestätigungen (etwa durch Fluoreszenzuntersuchungen bei hohen Temperaturen) fehlen.

Das entsprechende Korrelationsdiagramm für die Triplett-Zustände (Fig. 4.2) zeigt, dass Reaktionen sowohl aus T_1 als auch aus dem thermisch bevölkerten Zustand T_n über Potentialbarrieren verlaufen müssten. Das Fehlen von Triplett-Reaktionen ist mit diesem Diagramm daher ebenfalls gut vereinbar.

Schliesslich liefern die für das Primärprodukt B postulierten Strukturen (Schema 4.1) auch eine Erklärung für das in Schema 2.3 (Seite 62) dargestellte Verhalten in sauren wässrigen Lösungen: Durch Protonierung von B in seinem Grundzustand würde das Nitreniumion 10 nicht im Grundzustand, sondern in einem " $n\pi^*$ "-angeregten Zustand gebildet (zur Struktur von Nitreniumionen vergl. Kapitel 4.2). Dies führt zu einer Potentialbarriere zwischen 10 und B, d.h. ein Protonierungsgleichgewicht stellt sich in Übereinstimmung mit den in Kapitel 3.2 dargestellten experimentellen Befunden nicht ein (Schema 4.4).

Schema 4.4



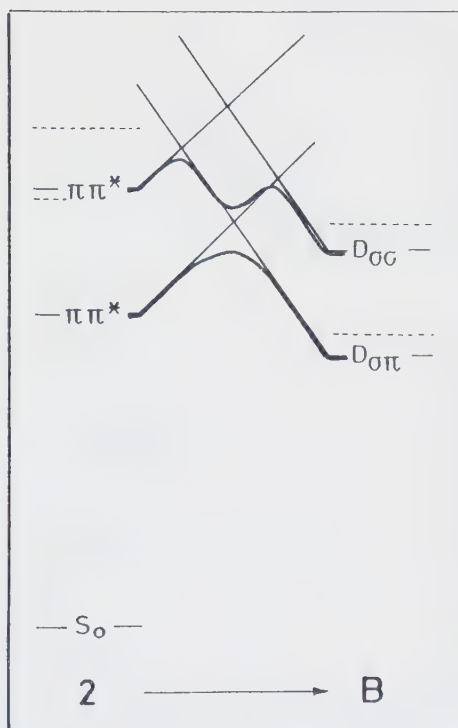


Fig. 4.2

Korrelationsdiagramm für eine Triplet-Reaktion vom 1-Alkyl-indazol **2** zum Primärprodukt **B**. Die relative Lage der Triplet-Zustände des Eduktes ist für 1-Methyl-indazol massstäblich gezeichnet (----- Lage der Singulett-Zustände, vergl. Fig. 4.1). Weitere Erklärungen im Text.

4.2. Reaktionen von protonierten Indazolen bzw. Indazolium-Salzen

Die Absorptions- und Emissionsspektren der protonierten Indazole zeigen bei tiefen Temperaturen kaum signifikante Unterschiede zu den Spektren der 1-Alkyl-indazole (Fig. 1.1 und 1.3). Dies entspricht auch den Ergebnissen quantenchemischer Berechnungen [36]: Die tiefsten angeregten Zustände der Indazoliumsalze weisen dieselben Elektronenkonfigurationen auf wie diejenige der 1-H-Indazole.

Im Gegensatz zu 1-Alkyl-indazolen zeigen Indazoliumsalze aber, wie schon in Kapitel 3.4 erwähnt, eine starke Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzspektren: Während bei tiefen Temperaturen die Fluoreszenz ein normales spiegelbildliches Verhalten zum ersten Absorptionsübergang aufweist, findet man bei höheren Temperaturen eine starke Rotverschiebung und Verbreiterung der Fluoreszenzspektren (vergl. Fig. 3.46, Seite 129). Dies deutet auf eine starke Deformation des fluoreszierenden Zustandes S_1 hin. LIM et al. [60][61] haben darauf hingewiesen, dass in Molekülen mit zwei energetisch eng benachbarten Elektronenkonfigurationen durch Konfigurationswechselwirkung eine Art Jahn-Teller-Deformation des tiefer liegenden Zustandes eintreten kann. Dieser Effekt ist allerdings bei Indazoliumsalzen mit zwei deutlich getrennten Elektronenzuständen nicht sehr wahrscheinlich. Auch die häufig für ähnlich starke Rotverschiebungen der Fluoreszenz verantwortlich gemachte Wechselwirkung mit Lösungsmittelmolekülen [62] kommt nicht in Frage, da im vorliegenden Fall die spektrale Verschiebung vom Lösungsmittel unabhängig ist. Dagegen besteht in Indazoliumsalzen die Möglichkeit, dass im S_1 -Zustand eine andere Ladungsverteilung im Molekül (und damit auch eine andere Kerngeometrie) energetisch bevorzugt wird: Dies könnte zu den in Fig. 4.3 dargestell-

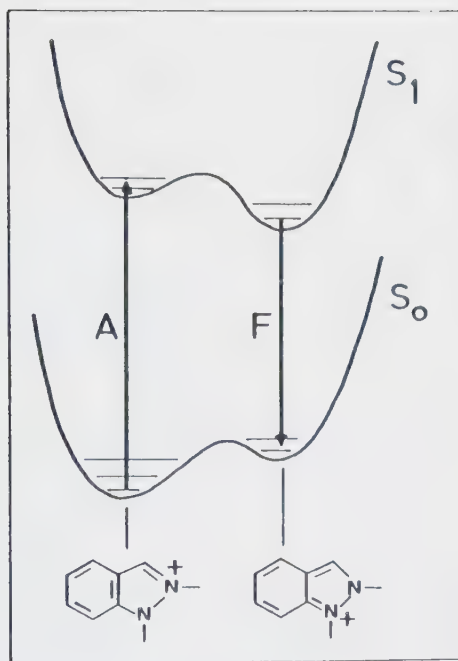


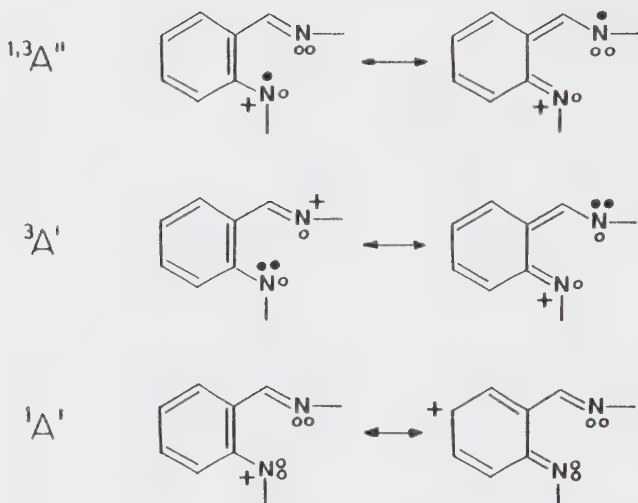
Fig. 4.3

Verschiebung des Fluoreszenzspektrums von Indazoliumsalzen durch unterschiedliche Ladungsverteilung in S_0 und S_1 .

ten Verhältnissen mit einer starken Rotverschiebung der Fluoreszenz führen.

Als Primärprodukt der Photoreaktion wurde in Kapitel 2 ein Arylnitrenium 10 (Schema 2.11, Seite 30) postuliert. Dies ist ebenfalls eine diradikaloide Spezies, für welche die in Schema 4.5 angegebenen energetisch günstigsten Elektronenkonfigurationen geschrieben werden können. Aufgrund theoretischer und spektroskopischer Daten [23] [63] kann angenommen werden, dass $^3D_{\sigma\pi}$ dem Grundzustand

Schema 4.5



und $^3D_{0g}$ dem tiefsten angeregten Triplett-Zustand entspricht. Zwischen diesen beiden Triplett-Zuständen dürften die beiden in Schema 4.5 angegebenen Singulett-Konfigurationen liegen. Keine dieser energetisch günstigsten Konfigurationen des Arylnitreniumions korreliert direkt mit einem der tiefstliegenden Zustände des Indazoliumions. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei 1-Alkylindazolen weisen jedoch der tiefstliegende Singulett-Zustand des Primärproduktes und S_0 des Indazoliumions dieselbe (A') Gesamtsymmetrie auf. Dies sollte zu einer starken "Abstossung" der beiden Korrelationslinien führen (Fig. 4.4).

Der Singulett-Zustand A' des Nitreniumions kann direkt durch nukleophile Substitution am Benzolkern zum Produkt 11 führen (Schema 4.6).

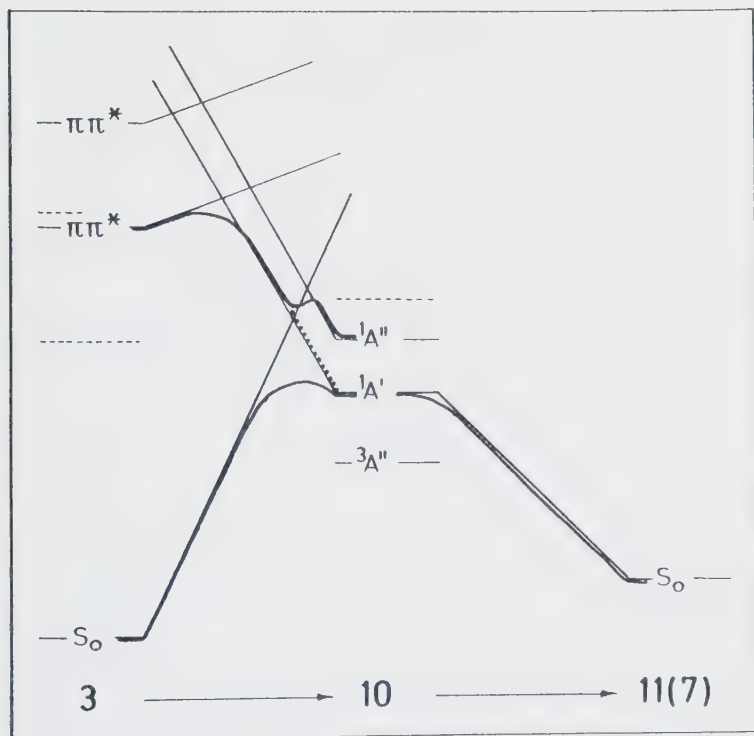
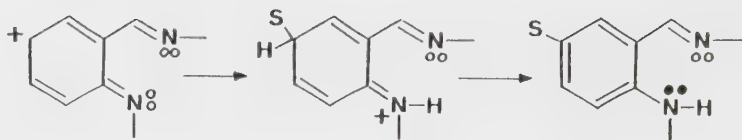


Fig. 4.4

Korrelationsdiagramm für den Singulett-Reaktionsverlauf vom Indazoliumion 3 über ein Arylnitreniumion 10 zum Produkt 11. (11 wird unter den normalen Bestrahlungsbedingungen zu 7 hydrolysiert, vergl. Schema 2.11, Seite 30). Die Eduktzustände sind für das 2-Äthyl-1-methyl-indazoliumion massstäblich korrekt gezeichnet (---- Lage weiterer Triplettzustände, vergl. Fig. 4.5). Erklärungen im Text.

Schema 4.6



Man erhält damit das in Fig. 4.4 dargestellte Korrelationsdiagramm für den Singulett-Reaktionsverlauf. Die in Schema 3.14 (Seite 118) postulierten Mechanismen werden korrekt wiedergegeben: Die Primärreaktion erfordert eine thermische Aktivierung, und das Primärprodukt hat die Möglichkeit zu drei Reaktionswegen: Eine höchstens schwach temperaturabhängige Rückreaktion zum Edukt-Grundzustand, ein Intersystem-Crossing zum Triplett-Grundzustand mit der Möglichkeit zu Nebenreaktionen und eine Reaktion zu den Produkten 11. Da diese Reaktion bimolekularer Natur ist, kann die experimentell gefundene Aktivierungsenergie dem Diffusionsprozess zugeschrieben werden. Für Äthanol würde man dafür eine Aktivierungsenergie in der Größenordnung von 20 kJ/mol erwarten [45]. In Anbetracht der Tatsache, dass die experimentelle Anpassung nur in einem einzigen Fall und in einem sehr kleinen Temperaturintervall vorgenommen werden konnte (Fig. 3.41, Seite 121), ist die Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 33 kJ/mol befriedigend.

Für die Reaktion bei sehr tiefen Temperaturen kann aufgrund der experimentellen Befunde angenommen werden, dass ein Intersystem-Crossing zu einem höher liegenden Triplett-Zustand T_n den Primärschritt darstellt (Kapitel 5). Setzen wir dementsprechend in die Nähe des nicht relaxierten (Franck-Condon-) Singulett-Zustandes einen Triplett-Zustand mit $\pi\pi^*$ -Konfiguration, so erhalten wir

das in Fig. 4.5 dargestellte Korrelationsdiagramm für einen Triplett-Reaktionsverlauf.

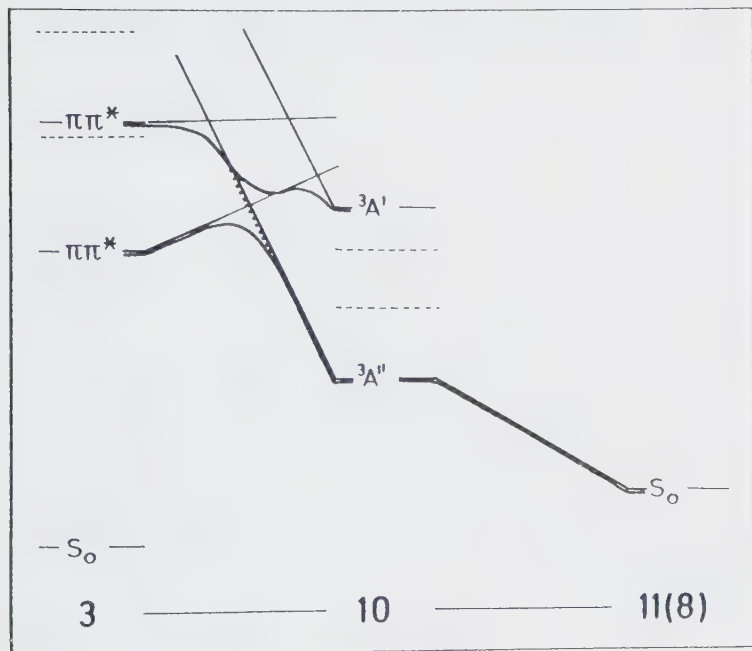


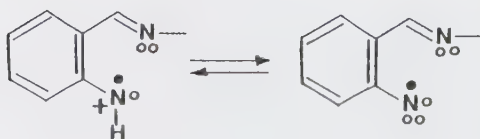
Fig. 4.5

Korrelationsdiagramm für eine Triplett-Reaktion vom Indazoliumsalz 3 über das Nitreniumion 10 zum Produkt 11. Die Lage der Eduktzustände (----- Singulett-Zustände, vergl. Fig.4.4) ist für das 2-Äthyl-1-methyl-indazoliumion im richtigen Massstab eingezeichnet. Weitere Erklärungen im Text.

Eine schnelle, mit der internen Conversion zu T_1 konkurrenzffähige Reaktion zum Nitreniumion lässt sich daraus ableiten, vor allem, wenn gemäss Fig. 4.3 das nicht relaxierte Eduktmolekül in einer für die Umwandlung zu 10 günstigen benzoiden Geometrie vorliegt. Der Nitrenium-Grundzustand $^3A''$ korreliert nach zweimaliger H-Abstraktion aus dem Lösungsmittel direkt mit dem Grundzustand von 11 (vergl. Schema 2.11 sowie HANSEN, SCHMID et al. [8]).

Bei der Interpretation der Reaktionen von 2-Alkyl-indazolen in saurer wässriger Lösung (Schema 3.4, Seite 68) wurde - im Gegensatz zu den Befunden bei 1-Alkyl-indazolen - ein Protonierungsgleichgewicht zwischen dem Nitreniumion 10 und einem Arylnitren 9 postuliert. Auch dieses Ergebnis lässt sich aufgrund der Elektronenstruktur von 10 deuten: Der Triplett-Grundzustand $^3A''$ korreliert direkt mit dem (Triplett)-Grundzustand des Arylnitrens 9 (zur Struktur von 9 siehe Kapitel 4.3) (Schema 4.7). Bei der zu erwartenden ähnlichen Energie von 10 und 9 kann sich also ein Gleichgewicht zwischen diesen beiden Formen einstellen.

Schema 4.7



4.3. Reaktionen von 2-Alkyl-indazolen

Quantenchemische Berechnungen [41] ergeben für den Grundzustand des 2-H-Indazols ein im heterocyclischen Ring praktisch delokalisiertes π -Elektronensystem mit planarer Geometrie (Schema 4.8). Die beiden tiefsten angeregten Singulett-Zustände und der tiefste Triplett-Zustand weisen dieselbe $\pi\pi^*$ -Konfiguration auf, wie sie schon für 1-H-Indazol und Indazoliumsalze gefunden wurde. Die für S_1 berechneten π -Bindungsordnungen (Schema 4.8) lassen darauf schliessen, dass in diesem Zustand eine mehr chinoide Struktur mit an C(10)-N(1) und C(3)-C(9) lokalisierten Doppelbindungen bevorzugt wird. Nach DUBOIS [36][55] sollte eine Stabilisierung von S_1 durch Deformation in Richtung einer nicht-planaren, chinoiden Struktur mit tetraedrischem N(2) erwartet werden. Einen experimentellen Hinweis auf solche Deformationen stellt die auch bei 2-Alkyl-indazolen festgestellte starke Rotverschiebung der Fluoreszenzspektren dar [47].

Die Reaktion $1 \rightarrow 6$ (Schema 2.3, Seite 22) entspricht einer disrotatorischen Elektrocyclisierung. Das allgemein bekannte Korrelationsdiagramm dieses Reaktionstyps ist in Fig. 4.6 mit den für 2-Methyl-indazol korrekten

Schema 4.8



KAMIYA [41]

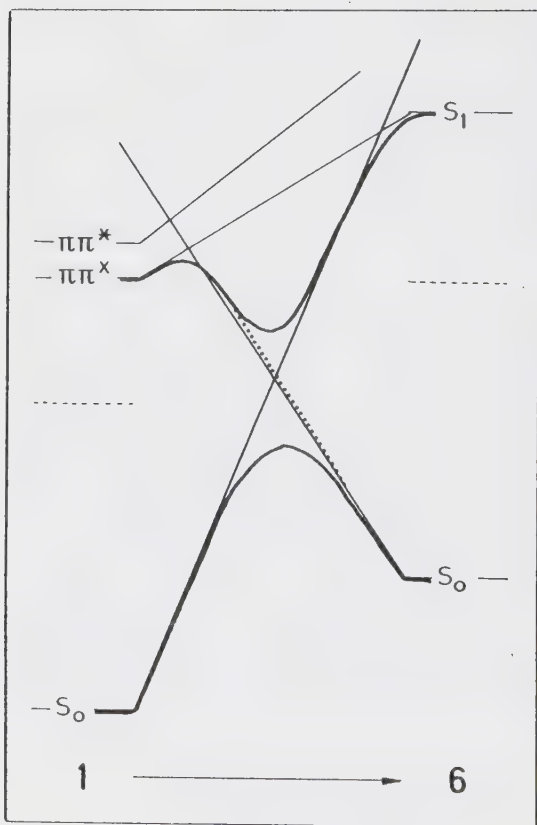


Fig. 4.6

Korrelationsdiagramm für eine disrotatorische Elektrocyclisierung, wie sie die Umwandlung eines 2-Alkylindazols 1 zum Zwischenprodukt 6 darstellt. Die relative energetische Lage der eingezeichneten Zustände entspricht den Verhältnissen in 2-Methyl-indazol (---- Triplet-Zustände). Weitere Erklärungen im Text.

Energien dargestellt. Es zeigt bereits die wichtigsten experimentellen Fakten: Wieder bewirkt eine Potentialbarriere im Verlauf der S_1 -Hyperfläche eine temperaturabhängige Primärreaktion. Der in Schema 3.12 (Seite 109) postulierte Zustand "Y" kann mit dem durch "avoided crossing" entstandenen Minimum auf der S_1 -Hyperfläche identifiziert werden. Vor allem im Falle einer aus sterischen Gründen ungünstigen Energie des cyclischen Produktes (speziell beim Derivat 1q) ist an dieser Stelle beim Übergang auf die Grundzustandshyperfläche eine effiziente Rückreaktion zu S_0 des Indazols möglich.

Mit den vorliegenden Korrelationsdiagrammen vereinbar ist auch die noch bei tiefen Temperaturen beobachtbare photochemische Rückreaktion von 6 zu 1. Die ebenfalls nachgewiesene thermische Rückreaktion 6 $\rightarrow$ 1 steht nicht in Widerspruch zu Fig. 4.6, da diese Reaktion über eine andere Reaktionskoordinate verläuft (Schema 2.3, Seite 22; vergl. auch [14]).

Die erwähnte nicht-planare Geometrie des Zustandes S_1 mit einer chinoiden Dienstruktur kann die Elektrocyclisierung unterstützen. Die in Kapitel 3 geschilderten experimentellen Befunde zeigen jedoch, dass die Reaktion nicht direkt aus S_1 , sondern aus einem thermisch bevölkerten Zustand "X" abläuft. Bei diesem Zustand kann es sich nicht um einen durch direkte Absorption erreichbaren Zustand handeln. Aus den in Tabelle 3.4 (Seite 109) zusammengefassten Parametern lässt sich der Effekt einer direkten Anregung von "X" auf die experimentell zugänglichen Quantenausbeuten ϕ_F und ϕ_6 berechnen. Bei Raumtemperatur müsste in diesem Falle die Fluoreszenzquantenausbeute auf etwa 50% des Normalwertes sinken. Dies steht aber deutlich in Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen (Fig. 3.8, Seite 54).

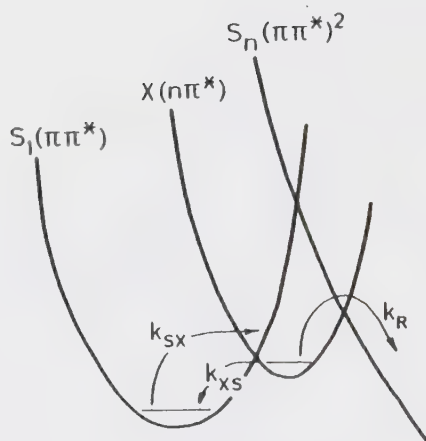


Fig. 4.7

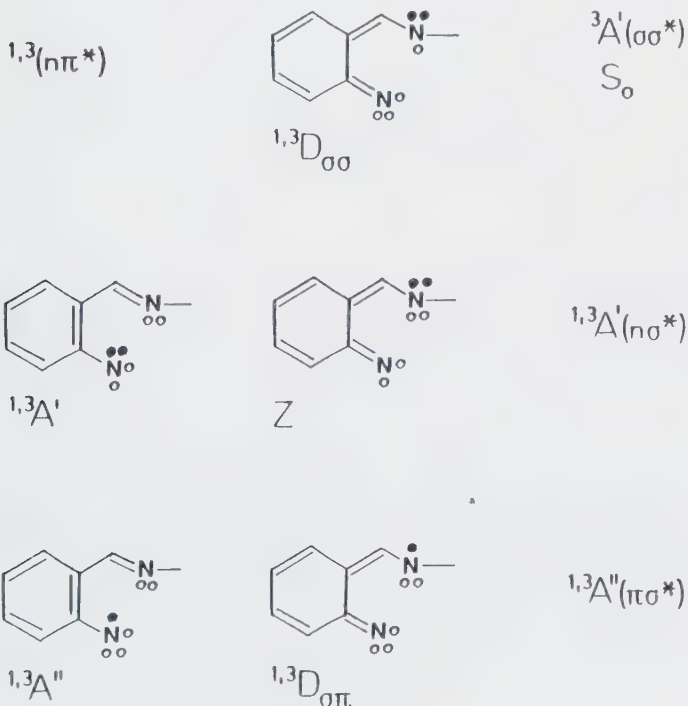
Angeregte Singulett-Zustände von 2-Alkyl-indazolen mit einem in Richtung der Reaktionskoordinaten deformierten Zustand "X" mit $n\pi^*$ -Konfiguration. Eingezeichnet sind auch die in Schema 3.21 (Seite 109) enthaltenen Teilreaktionen.

Die (ohne Berücksichtigung von $n\pi^*$ -Konfigurationen) berechnete nicht-planare Deformation könnte aber z.B. die Energie eines $n\pi^*$ -Zustandes soweit begünstigen, dass etwa die in Fig. 4.7 dargestellten Verhältnisse resultieren. Dieses Bild ist mit allen experimentellen Befunden - insbesondere mit den ermittelten Desaktivierungsparametern (Tabelle 3.4, Seite 109) - gut vereinbar. Gleichgewichte zwischen $\pi\pi^*$ - und $n\pi^*$ -Zuständen wurden schon zur Interpretation von speziellen Desaktivierungsverhalten anderer heterocyclischer Verbindungen vorgeschlagen (HUBER et al. [64], siehe auch [50]), wobei ähnliche kinetische Konstanten gefunden wurden.

Für die beobachtete Reaktion bei sehr tiefen Temperaturen kommt eine ähnliche Erklärung wie für die entsprechende Reaktion der Indazoliumsalze in Betracht.

Ein "Einfrieren" der Molekülgeometrie in der planaren Form sollte gemäss den quantenchemischen Berechnungen eine starke Schwächung der N(1)-N(2)-Bindung ergeben (vergl. Schema 4.8). Dies sollte die Reaktion zum Nitren 9 begünstigen. Unter Bedingungen, die eine thermische Relaxation des Singulett-Zustandes S_1 unterdrücken, werden auch die für die Stabilisierung des Nitrins notwendigen Relaxationsprozesse verlangsamt. In Schema 4.9 sind

Schema 4.9



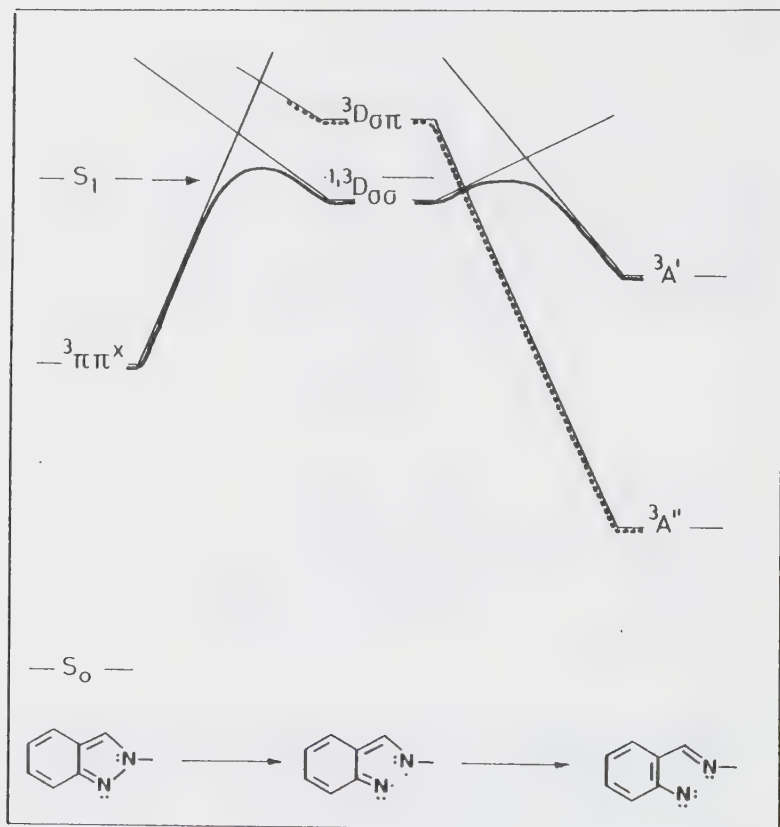


Fig. 4.8

Korrelationsdiagramm für die Umwandlung von 2-Alkylindazol in ein Arylnitren unter experimentellen Bedingungen, die eine Deformation der Moleküle verlangsamen. Erklärungen im Text.

daher die Elektronenkonfigurationen der wahrscheinlichsten Geometrie einer "nicht-relaxierten" Form mit chinoider Π -Elektronenverteilung und des relaxierten Nitrens mit aromatischem Ring einander gegenübergestellt.

Die Reihenfolge der Zustände des Arylnitrens kann aufgrund diverser theoretischer und spektroskopischer Arbeiten [44] mit $^3A'' < 1A' \approx 1A'' < 3A'$ angenommen werden. Setzt man für das nicht relaxierte Produkt die Reihenfolge $1,^3D_{00} < 1,^3D_{0\pi} < Z$, so ergibt sich für einen Triplett-Reaktionsverlauf das in Fig. 4.8 dargestellte Korrelationsdiagramm.

Dieses Diagramm liefert eine plausible Erklärung für den experimentell nachgewiesenen adiabatischen Reaktionsverlauf. Unter Bedingungen, die eine thermische Relaxation hindern, sind auch Kreuzungen von Hyperflächen unterschiedlicher Symmetrien strenger als bei höherer Beweglichkeit der Moleküle. Dies sollte den adiabatischen Weg von $^3D_{00}$ über eine "erlaubte" Kreuzung mit der A'' -Hyperfläche direkt zum angeregten Nitrenzustand $^3A'$ ermöglichen.

$^3D_{00}$ könnte auch der für die verzögerte Emission von 1 und 9 verantwortliche metastabile Zustand sein (vergl. Schema 3.15, Seite 131, und Fig. 4.9). Die Lebensdauer von 1ms ist mit dem in einem schwachen Energieminimum befindlichen Triplett-Zustand gut vereinbar. Auch die Tatsache, dass D_{00} lediglich eine nicht-relaxierte Form des Arylnitrens 9 darstellt, spricht nicht gegen diese Lebensdauer. Bei den hier zur Diskussion stehenden experimentellen Bedingungen zeigen auch die Phosphoreszenzspektren der Indazole starke spektrale Verschiebungen, die mit Emission aus Franck-Condon-Zuständen interpretiert werden können. Da die Abklingzeiten dieser Phosphoreszenzen grösser als 0,1 s sind, scheint die

thermische Relaxation bis zu dieser Grössenordnung ver-
langsam zu sein.

5. ZUR EXPERIMENTELLEN BESTIMMUNG VON QUANTENAUSBEUTEN

Alle in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente wurden mit monochromatischer Anregung durchgeführt. Als Bestrahlungsquelle diente eine 1600 W Xenon-Kurzbogenlampe in Verbindung mit einem speziell an Lampe und Abbildungsoptik angepassten lichtstarken Gittermonochromator (Apertur 1:4, $f = 500$ mm). Bei einer spektralen Bandbreite von 10 nm wurden damit im Bereich zwischen 230 und 400 nm Anregungsintensitäten von $10^{16} - 10^{17}$ Quanten/s erreicht. Diese Bestrahlungseinheit konnte nicht nur für präparative photochemische Experimente und die Bestimmung photochemischer Quantenausbeuten, sondern auch für Direktbestrahlungen im UV-Spektralphotometer und als Anregungslichtquelle bei Fluoreszenz- und Phosphoreszenzmessungen eingesetzt werden.

Die Untersuchungen bei variabler Temperatur erfolgten in einem mit vier Suprasil-Fenstern versehenen Quarzdewar. Dieses war mit einer elektrischen Regelheizung versehen und konnte mit kaltem Stickstoffgas oder direkt mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Eine elektronische Regelung von Kühlmittelzufuhr und Heizleistung erlaubte auch längerdauernde Messungen mit einer Temperaturkonstanz von $\pm 1^\circ$ im Bereich zwischen 77 K und 400 K. Als Messzelle diente eine Fluoreszenzküvette (10x10 mm) mit angeschmolzenem, aus dem Dewardeckel herausragenden Einfüllrohr. Ein Auswechseln der Proben war so auch während des Betriebes des Kryo-Thermostaten möglich.

Auch diese Einrichtung konnte in allen zur Verwendung gelangenden Apparaturen direkt eingesetzt werden.

Bestimmung photochemischer Quantenausbeuten:

Die vorliegende Arbeit erforderte eine grosse Zahl sehr genauer Einzelmessungen von Quantenausbeuten unter verschiedensten Messbedingungen. Die üblichen Methoden zur Bestimmung der eingestrahlten Quantenmenge mit Hilfe chemischer Aktinometer sind dazu zu zeitraubend und - vor allem bei Wellenlängen unter 300 nm - zudem mit erheblichen systematischen Fehlern behaftet [65].

Für die in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen wurde daher ein spezielles optoelektronisches Messgerät entwickelt. Es arbeitet nach dem Prinzip eines Quantenwandlers [66], so dass der Messwert direkt der Zahl pro Zeiteinheit einfallender Quanten (Quantenfluss) proportional ist. Quantenwandler und Detektor sind dabei gemäss Fig. 5.1 so in einem zylindrischen Gehäuse untergebracht, dass der Quantenwandler durch eine identische Küvette mit der zu untersuchenden Lösung ausgetauscht werden kann. Damit werden Fehler infolge unterschiedlicher Anregungsgeometrie weitgehend ausgeschaltet. Die Dimensionen des Detektors sind zudem so gewählt, dass auch Messungen im oben beschriebenen Thermostat möglich waren. Das Quantenflussmeter weist einen linearen Messbereich von 10^{12} - 10^{18} Quanten/s im Wellenlängenbereich zwischen 230 und 600 nm auf. Die Eichung erfolgte sowohl mit einer geeichten Standardlampe (vergl. [47]) als auch mit Hilfe verschiedener Photoreaktionen bekannter Quantenausbeute (Aktinometer). Der systematische Fehler der gemessenen Absolutwerte dürfte kleiner als 5% sein, die Reproduzierbarkeit der Messungen ist besser als 1%.

Auch bei sehr exakter Bestimmung der Anregungsintensität bleibt als eine wichtige Fehlerquelle die Schwierigkeit der Berücksichtigung von Absorptionen durch Photoprodukte, welche meist dadurch umgangen wird, dass die Untersuchungen bei sehr geringen Reaktionsumsätzen durchgeführt wer-

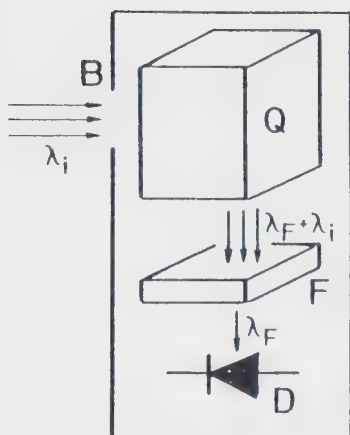


Fig. 5.1

Messprinzip des Quantenflussmeters: Das zu messende Licht beliebiger Wellenlänge λ_i fällt durch eine Blende B in die mit äthanolischer Rhodamin B-Lösung gefüllte Küvette Q. Das mit wellenlängenunabhängiger Quantenausbeute emittierte Fluoreszenzlicht λ_F fällt auf die im rechten Winkel zur Einfallsrichtung angeordnete Photodiode D. Ein Schmalbandfilter F verhindert eine Verfälschung des Messwertes durch allfälliges Streulicht.

den. Abgesehen davon, dass auch so noch erhebliche Fehler auftreten können, nimmt man dabei auch relativ grosse Unsicherheiten in der Bestimmung des Eduktverbrauchs in Kauf. Für die Berücksichtigung der "inneren Lichtfilterwirkung" wurde daher von einer von SCHLÄFER et al. [67] vorgeschlagenen Näherung ausgegangen:

Für ein homogenes (gerührtes) Gemisch der Substanzen $A + B_1 + B_2 + \dots + B_m$ wird nach [67] der von der zu untersuchenden Substanz A absorbierte Anteil Q_a am eingestrahnten (monochromatischen) Quantenfluss Q_0

$$Q_A = Q_0 \frac{E_A}{E_{\text{tot}}} (1 - 10^{-E_{\text{tot}}}) \quad (5.1)$$

mit $E_A = \epsilon_A \cdot a \cdot d$

$$E_{\text{tot}} = E_A + \epsilon_i \cdot b_i \cdot d$$

d = Schichttiefe

ϵ_A, ϵ_i = Extinktionskoeffizienten von
A bzw. B_i

a, b_i = Konzentrationen von A bzw. B_i

Für genügend kleine Bestrahlungsintervalle Δt gilt
in guter Näherung

$$\phi_A = \frac{-\Delta N_A}{\Delta t \cdot Q_A} = - \frac{\Delta N_A}{\Delta t} \frac{\overline{E_{\text{tot}}}}{Q_0 \cdot \overline{E_A} (1 - 10^{-\overline{E_{\text{tot}}}})} \quad (5.2)$$

mit $\overline{E_A}, \overline{E_{\text{tot}}}$ = arithmetische Mittel der oben
definierten Größen zu Beginn und
am Ende der Bestrahlungszeit Δt

ΔN_A = Änderung der Teilchenzahl A im
bestrahlten Volumen

Mit Hilfe des beschriebenen Quantenflussmeters ist es
möglich, während den Bestrahlungsexperimenten Q_0 und
 E_{tot} laufend zu messen (Quantenfluss vor und nach der
bestrahlten Lösung). E_A lässt sich nachträglich aus der
analytisch bestimmten Konzentrationsänderung an A be-
rechnen. Wie Tabelle 5.1 zeigt, liefert die beschriebene
Methode sehr exakte Resultate auch bei erheblicher
innerer Filterwirkung.

Tabelle 5.1

Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeute für die Bildung von 1-Methyl-benzimidazol aus 2-Methyl-indazol (diese Arbeit). Die Reaktionsquantenausbeute ist im untersuchten Bereich offensichtlich konstant. Der Wert Q_A/Q_O ist ein Mass für die innere Filterwirkung des Produktes.

λ_A [nm]	Q_O [Quanten/s]	Q_A/Q_O	ϕ
310	$2,36 \cdot 10^{16}$	0,69	0,151
300	$2,00 \cdot 10^{16}$	0,93	0,148
290	$1,63 \cdot 10^{16}$	0,95	0,147
280	$1,10 \cdot 10^{16}$	0,98	0,150
270	$9,35 \cdot 10^{15}$	0,83	0,153
260	$6,11 \cdot 10^{15}$	0,69	0,152
250	$3,70 \cdot 10^{15}$	0,41	0,152
240	$2,18 \cdot 10^{15}$	0,25	0,148
230	$9,60 \cdot 10^{14}$	0,35	0,149

Wie erwähnt, gilt die obige Methode zur Berücksichtigung innerer Filtereffekte nur für homogene Lösungen. Tieftemperaturexperimente in hochviskosen Lösungen zeigen unter Umständen stark abweichende Verhalten. Nach MAUSER [69] kann jedoch bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen und nicht zu hohen optischen Dichten auch unter diesen Bedingungen mit Formel (5.2) gerechnet werden. Tabelle 5.2 zeigt, dass auch in Lösungsmittelgläsern befriedigende Resultate erzielt werden können.

Tabelle 5.2

Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute für die photochemische Ringöffnung von Diphenylazirin (vergl. [68]). Die Quantenausbeute ist im untersuchten Bereich offensichtlich unabhängig von Temperatur und Anregungswellenlänge.

T[K]	λ_A [nm]	ϕ
77	255	0,78
85	255	0,77
241	350	0,76
274	350	0,78
291	313	0,78
298	313	0,76

Da bei der beschriebenen Messtechnik nur geringe Lösungsmengen (2,5 ml) mit relativ geringen Konzentrationen anfallen, wurden die Analysen der Reaktionsumsätze praktisch ausschliesslich UV-spektroskopisch vorgenommen. Wo keine isolierten Produkte als Vergleichssubstanzen zur Verfügung standen, wurden die bestrahlten Lösungen durch Hochdruck-Flüssigchromatographie (HPLC) getrennt. Das verwendete HPLC-Gerät war direkt mit einem UV-Spektrometer mit Mikrodurchflussszelle verbunden, so dass im "stop-flow"-Verfahren von jeder eluierten Substanz ein vollständiges UV-Spektrum aufgenommen werden konnte.

Für die Ermittlung der Eduktabnahme bei kleinen Umsetzungsgraden wurde ein UV-spektroskopisches Differenzverfahren entwickelt. Dabei wurde im Referenzstrahl des Spektrometers eine schichtdickenvariable Küvette mit

unbestrahlter Lösung verwendet. Die Schichtdicke dieser Referenzlösung wurde solange variiert, bis als Effektspektrum ein reines Produktspektrum resultierte. Ein zweites Differenzspektrum zwischen unbestrahlter Lösung in der normalen Probenküvette und der Lösung mit variiert Schichtdicke ergab direkt die Menge des umgesetzten Produktes. Vor allem bei relativ strukturierten Spektren konnten auf diese Art Eduktabnahmen von weniger als 5% auf etwa 1% genau bestimmt werden.

Photophysikalische Untersuchungen:

Zur Bestimmung von Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren, der entsprechenden Quantenausbeuten ϕ_F und ϕ_P sowie der Abklingzeit verzögerter Emissionen wurden die von PANTKE [47] (Fluoreszenz) und BERNHARD [58] (verzögerte Fluoreszenz und Phosphoreszenz) beschriebenen Methoden und Geräte verwendet. Die Methode zur Bestimmung von Triplett-Quantenausbeuten wurde bereits an anderer Stelle publiziert [57]. Wie schon erwähnt, konnten bei diesen Messungen die für photochemische Untersuchungen konstruierte Anregungslichtquelle und die thermostatisierte Messzelle direkt eingesetzt werden. Alle Messdaten konnten daher unter praktisch identischen Bedingungen aufgenommen werden.

6. ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION

1H- und 2H-Indazole zeigen eine Reihe unterschiedlicher Photoreaktionen, von denen einige erst im Laufe der vorliegenden Arbeit gefunden wurden. Der Verlauf der Quantenausbeuten dieser Reaktionen sowie von Fluoreszenz und "Intersystem Crossing" der eingesetzten Indazole wurde in Funktion von Temperatur, Anregungswellenlänge und Lösungsmittel bestimmt.

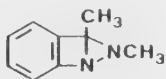
Diese Untersuchungen erlaubten zunächst eine Optimierung der Bestrahlungsbedingungen für die einzelnen Reaktionen, so dass die verschiedenen Photoprodukte jeweils weitgehend selektiv und mit hohen chemischen Ausbeuten erzeugt werden konnten. Auch Zwischenprodukte, die aufgrund chemischer Argumentationen postuliert worden waren, konnten auf diese Art in Form von praktisch reinen Lösungen hergestellt und über längere Zeit stabil erhalten werden. Dies ermöglichte Untersuchungen über die Eigenschaften und die Reaktivität dieser Primärprodukte.

In den Schemata 6.1 und 6.2 sind alle nachgewiesenen Produkte und Zwischenprodukte mit den betreffenden optimalen Bestrahlungsbedingungen zusammengefasst.

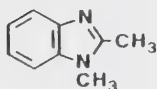
Aufgrund des wie erwähnt in Funktion verschiedener Parameter ermittelten Verlaufs der Quantenausbeuten von Photoreaktionen, Fluoreszenz und "Intersystem-Crossing" konnten detaillierte Reaktions- und Desaktivierungsmechanismen abgeleitet werden. Durch Anpassung der experimentellen Daten an die Reaktionsschemata gelang es auch, für die meisten der in diesen enthaltenen kinetischen Konstanten Absolutwerte zu bestimmen. Temperaturabhängigkeiten wurden dabei als einfache Arrhenius-Ansätze behandelt. Die erwähnten Schemata und tabellarischen Zusammenstellungen der kinetischen Konstanten sind

Schema 6.1

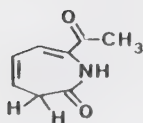
Photoprodukte aus 2,3-Dimethyl-indazol und für deren Bildung optimale Bestrahlungsbedingungen



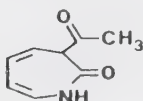
n-Hexan / 213 K



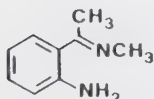
n-Hexan / 300 K



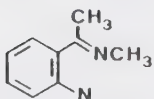
H₂O pH 4,5 / RT



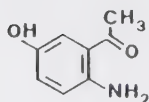
H₂O pH 2,5 / RT



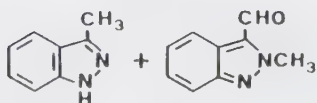
Äthanol / 77 K



3-Methylpentan / 77 K



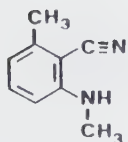
H₂O pH < 0 / RT



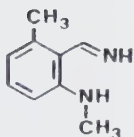
n-Hexan / O₂ / 193 K

Schema 6.2

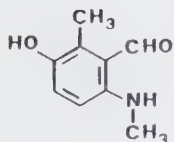
Photoprodukte aus 1,4-Dimethyl-indazol und für deren Bildung optimale Bestrahlungsbedingungen



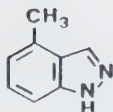
n-Hexan / 350 K / 265 nm



Äthanol 100% / HCl / 77 K



H₂O pH < 0 / RT



n-Hexan / O₂ / 305 nm

auf folgenden Seiten zu finden: pH-Abhängigkeit: Schema 3.4 (S. 68) und Tabelle 3.2 (S. 71); Desaktivierung von 1H-Indazolen: Schema 3.9 (S. 94) und Tabelle 3.3 (S. 98); Desaktivierung von 2H-Indazolen: Schema 3.12 und Tabelle 3.4 (S. 109); Desaktivierung von protonierten Indazolen: Schema 3.14 (S. 118) und Tabelle 3.5 (S. 115).

Für die aufgrund der chemischen Untersuchungen postulierten Reaktionssequenzen konnten mit Hilfe der von SALEM [6] [7] vorgeschlagenen Theorie Zustands-Korrelationsdiagramme gezeichnet werden. Spektroskopische Untersuchungen an Produkten und Zwischenprodukten sowie die vorher erwähnten kinetischen Daten ermöglichten dabei eine Festlegung der gegenseitigen energetischen Lage der verschiedenen, in diesen Diagrammen enthaltenen Molekülzustände. Die als Schnitte durch die Potentialhyperflächen des elektronischen Grundzustands und der tiefsten angeregten Zustände interpretierbaren Diagramme vermögen die experimentellen Befunde über den Verlauf der photophysikalischen Desaktivierung und der photochemischen Primärprozesse bei Indazolen praktisch vollständig zu beschreiben (Fig. 4.1 (S. 137); Fig. 4.2 (S. 139); Fig. 4.4 (S. 143); Fig. 4.5 (S. 145); Fig. 4.6 (S. 148) und Fig. 4.8 (S. 152)).

Die vorliegende Arbeit hat damit gezeigt, dass mit relativ geringem apparativem Aufwand experimentell gut fundierte Aussagen über den Verlauf von Potentialhyperflächen gemacht werden können, sofern die Untersuchungen nicht auf reaktionsträge Systeme beschränkt werden (vergl. Einleitung). Durch die in der Einleitung erwähnte "Erweiterung des Jablonski-Diagramms um die zusätzliche Dimension einer Reaktionskoordinate" [52] wurden jedoch wie erwartet auch einige neue Erkenntnisse über den Verlauf photophysikalischer Prozesse gewonnen, auf die im folgenden kurz eingegangen wird.

1. Wellenlängenabhängige Desaktivierungsprozesse

Eine Abhängigkeit der Quantenausbeute photochemischer und photophysikalischer Prozesse von der Anregungswellenlänge ist immer dann zu erwarten, wenn eine Potentialbarriere am Anfang der Reaktionskoordinate die "spontane" Reaktion hinreichend verlangsamt. Da Reaktionen aus höher angeregten Vibrationszuständen aber mit der im allgemeinen sehr schnellen thermischen Relaxation konkurrieren müssen, sind die entsprechenden Quantenausbeuten der Einzelprozesse sehr gering ($< 10^{-2} - 10^{-3}$). Dies bedeutet aber, dass eine experimentelle Beobachtbarkeit nur gegeben ist, wenn unter den Versuchsbedingungen die thermischen Prozesse eine entsprechend geringe Quantenausbeute aufweisen.

In 1H-Indazolen ist dies bei nicht zu hohen Temperaturen der Fall (Fig. 3.1 und 3.2, S. 50 und 51). Protonierte Indazole und 2H-Indazole zeigen jedoch ebenfalls temperaturabhängige und wenigstens bei tieferen Temperaturen sehr geringe Reaktionsquantenausbeuten, ohne dass eine Abhängigkeit der Quantenausbeuten von der Anregungswellenlänge festgestellt werden konnte. Die in der vorliegenden Arbeit dargestellten kinetischen Analysen geben dafür eine Erklärung: In beiden Fällen verlaufen die eigentlichen photochemischen Primärreaktionen mit sehr hohen Quantenausbeuten, so dass der oben erwähnte Effekt einer Reaktion aus höher angeregten Vibrationszuständen im Messfehler untergeht. Für die geringe Reaktionsquantenausbeute sind erst sekundäre Desaktivierungsprozesse verantwortlich.

Das Fehlen einer experimentell nachweisbaren Wellenlängenabhängigkeit bei temperaturabhängigen Prozessen kann demnach direkt als Indiz für solche sekundäre Desaktivierungsmechanismen bzw. reversible Photoreaktionen gewertet werden.

2. Strahlungslose Desaktivierung des tiefsten angeregten Singulett-Zustands

Die oben erwähnten reversiblen photochemischen Primärprozesse stellen einen offenbar sehr effizienten Mechanismus der strahlungslosen Desaktivierung dar. In gewissen 2H-Indazolen findet über einen solchen Weg eine fast quantitative Desaktivierung statt (siehe z.B. Fig.3.38, S. 114). Bei 2-Äthyl-1-methyl-indazoliumtetrafluoroborat beträgt die strahlungslose Desaktivierung bei höheren Temperaturen ebenfalls über 95% (Fig. 3.41, S. 121).

Betrachtet man die in dieser Arbeit abgeleiteten kinetischen Konstanten (Tabellen 3.3-3.5) für verschiedene Konkurrenzprozesse zur Fluoreszenz, so lassen sich drei Gruppen unterscheiden:

- a) Temperaturunabhängiges Intersystem-Crossing mit Konstanten k_{ST} im Bereich von $10^6 - 10^8 \text{ s}^{-1}$
- b) Temperaturabhängiges Intersystem-Crossing mit den Arrhenius-Parametern $k_T^0 = 10^9 - 10^{10} \text{ s}^{-1}$ und $E_T = 9-10 \text{ kJ/mol}$
- c) Temperaturabhängige photochemische Primärreaktionen mit den Arrhenius-Parametern $k_R^0 = 10^{11} - 10^{14} \text{ s}^{-1}$ und $E_R = 16-40 \text{ kJ/mol}$.

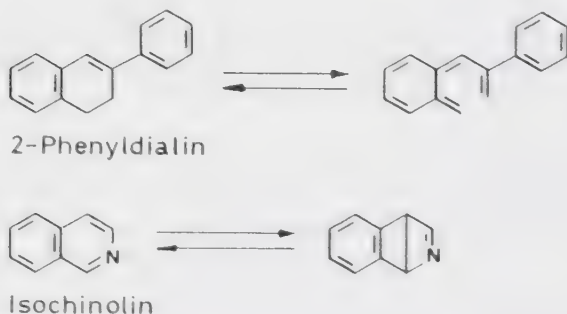
In der Literatur finden sich verschiedene Beispiele, in denen die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz aufgrund einfacher Desaktivierungsmodelle interpretiert wurde. Neben einer grösseren Zahl von vorwiegend aromatischen Kohlenwasserstoffen, welche die zwei auch in dieser Arbeit gefundenen Intersystem-Crossing-Prozesse a und b zeigen (Tabelle 6.1), sind einige wenige Substanzen beschrieben worden, die offenbar einen weiteren strahlungslosen Desaktivierungsprozess aufweisen (Tabelle 6.1). Aufgrund der Grössenordnung der Arrhenius-

Tabelle 6.1 Literaturwerte von Desaktivierungsparametern
(Zuordnung in Analogie zu den in dieser Arbeit gefundenen Prozessen)

Substanz	$k_{ST} [s^{-1}]$	$k_T^0 [s^{-1}]$	$E_T [kJ/mol]$	$k_R^0 [s^{-1}]$	$E_R [kJ/mol]$
Naphthalin [70]	$1,5 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^3$	7,5	-	-
1-Chlornaphthalin [70]	$7 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^9$	6,8	-	-
Pyren [71]	$2,2 \cdot 10^5$	$3,3 \cdot 10^7$	9,5	-	-
3-Brompyren [71]	$5,2 \cdot 10^7$	$6,4 \cdot 10^9$	7,3	-	-
Anthracen [47]	$1,5 \cdot 10^8$	$7,7 \cdot 10^9$	12,2	-	-
Fluoren [47]	$1,9 \cdot 10^7$	$7,2 \cdot 10^7$	4,1	-	-
1,2-Benzanthracen [47]	$6,7 \cdot 10^6$	$6,9 \cdot 10^7$	6,2	-	-
Isochinolin [64]	$7 \cdot 10^7$	-	-	$5 \cdot 10^{12}$	18
2-Phenyl-dialin [72][47]	$6 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^3$	5,0	$4 \cdot 10^{13}$	26

Parameter kann man in den beiden hier zitierten Fällen auf photochemische Primärprozesse schliessen. In Schema 6.3 sind mögliche "Reaktionskoordinaten" angegeben.

Schema 6.3



Es ist zu vermuten, dass die geringe Zahl von Literaturbeispielen für solche Desaktivierungsmechanismen nur auf den in der Einleitung erwähnten Umstand zurückzuführen ist, dass im allgemeinen photophysikalische Untersuchungen auf nicht-reaktive Systeme beschränkt werden.

3. Reaktivität nicht relaxierter Zustände

Die Untersuchungen über das Verhalten von Indazolderivaten in Lösungsmittelgläsern bei tiefen Temperaturen haben gezeigt, dass unter diesen experimentellen Bedingungen thermische Relaxationsprozesse so stark verlangsamt sind, dass Desaktivierungsprozesse aus Franck-Condon-Zuständen mit nicht zu vernachlässigenden Ausbeuten ablaufen können. Dieser Befund kann vor allem in Hinblick auf die zur Aufklärung von Photoreaktionen oft herangezogene Tieftemperaturspektroskopie von Bedeutung sein. Zwischenprodukte,

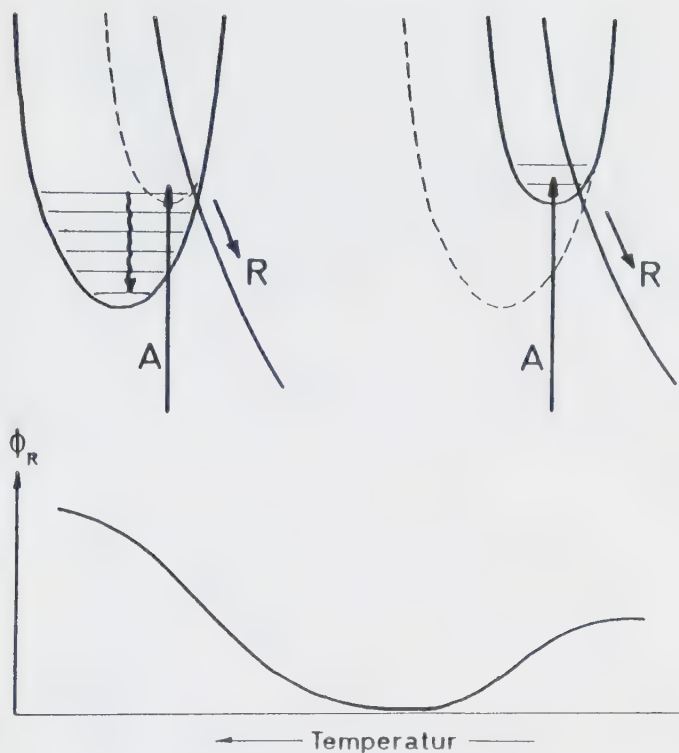


Fig. 6.1

Verlauf der Quantenausbeute einer über eine Potentialbarriere verlaufenden Primärreaktion R :

Bei höheren Temperaturen (Bild oben links) ist die Quantenausbeute nach Arrhenius temperaturabhängig und/oder hängt von der Anregungswellenlänge ab.

Bei sehr tiefen Temperaturen steigt ϕ_R entsprechend der zunehmenden Lebensdauer des durch Absorption Λ direkt erreichbaren Franck-Condon-Zustands (Bild oben rechts) wieder an.

die unter diesen Bedingungen z.B. spektroskopisch nachgewiesen werden können, sind unter Umständen Produkte von Reaktionen, die unter normalen Bedingungen (flüssige Lösungen bei Raumtemperatur) gar nicht ablaufen.

Andererseits ist es offenbar möglich, dass bei einer verhinderten thermischen Relaxation eine Potentialbarriere aus dem durch Absorption direkt erreichten Franck-Condon-Zustand auch bei sehr tiefen Temperaturen direkt überschritten wird, während bei hohen Temperaturen eine Aktivierungsenergie notwendig ist (Fig. 6.1).

Der blosse Nachweis einer Reaktion bei tiefen Temperaturen ist daher kein Beweis für einen temperaturunabhängigen Primärprozess.

7. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. Michl
Fortschr.Chem.Forsch. 46, 1 (1974)
- [2] L. Salem, C. Leforestier, G. Segal & R. Wetmore
J.Amer.Chem.Soc. 97, 479 (1975)
- [3] A. Devaquet
Pure appl.Chem. 41, 455 (1975)
- [4] H. Labhart
J.Chem.Phys. 23, 1 (1977)
- [5] L. Salem
J.Amer.Chem.Soc. 96, 3486 (1974)
- [6] W.G. Dauben, L. Salem & N.J. Turro
Acc.chem.Res. 8, 41 (1975)
- [7] L. Salem
Science 191, 822 (1976)
- [8] H. Tiefenthaler, W. Dörscheln, H. Göth & H. Schmid
Tetrahedron Letters 1964, 2999
- [9] H. Tiefenthaler, W. Dörscheln, H. Göth & H. Schmid
Helv. 50, 2244 (1967)
- [10] H. Labhart
Chimia 31, 89 (1977)
- [11] J.P. Ferris & F.R. Antonucci
J.Amer.Chem.Soc. 96, 2014 (1974)
- [12] W. Heinzelmann & M. Märky
Helv. 57, 376 (1974)
- [13] K.H. Grellmann & E. Tauer
J. Photochemistry 6, 365 (1977)
- [14] W. Heinzelmann, M. Märky & P. Gilgen
Helv. 59, 1512 (1976)
- [15] J.P. Ferris, K.V. Prabhu & R.L. Strong
J.Amer.Chem.Soc. 97, 2835 (1975)
- [16] M. Georgarakis, Th. Doppler, M. Märky, H.J. Hansen
& H. Schmid
Helv. 54, 2916 (1971)
- [17] M. Georgarakis
Dissertation Universität Zürich 1972

- [18] M. Georgarakis, H. Schmid & H.J. Hansen
Helv. 62, 234 (1979)
- [19] Th. Doppler, H.J. Hansen & H. Schmid
Helv. 55, 1730 (1972)
- [20] Th. Doppler
Dissertation Universität Zürich 1974
- [21] Th. Doppler, H. Schmid & H.J. Hansen
Helv. 62, 271 (1979)
- [22] M.A. Berwick
J.Amer.Chem.Soc. 93, 5780 (1971)
- [23] P.G. Gassman
Acc.Chem.Res. 3, 26 (1970)
- [24] W. Heinzelmann & M. Märky
Helv. 56, 1852 (1973)
- [25] M. Ogata, H. Matsumoto & H. Kano
Tetrahedron 25, 5205 (1969)
- [26] W. Heinzelmann
Helv. 61, 618 (1978)
- [27] R.S. Becker & W.F. Richey
J.Amer.Chem.Soc. 89, 1298 (1967)
- [28] J.W. Ledbetter
J.phys.Chem. 70, 2245 (1966)
- [29] W. Heinzelmann, M. Märky & P. Gilgen
Helv. (in Vorbereitung)
- [30] M.H. Fisch, J.C. Gramain & J.A. Oleson
Chem.Comm. 1970, 13
- [31] R.F. Bartholomew & R.S. Davidson
Chem.Comm. 1970, 1174
- [32] H.B. Land & A.R. Frasca
Chem.Industry 1969, 1594
- [33] H.B. Land & A.R. Frasca
Tetrahedron 26, 5793 (1970)
- [34] R.S. Becker, E. Dolan & D.E. Balke
J.Chem.Phys. 50, 239 (1969)
- [35] J.K. Fischer
Dissertation Universität Zürich 1974

- [36] J.P. Dubois
Dissertation Universität Zürich 1970
- [37] L. Salem & C. Rowland
Angew.Chem.Intl.Ed. 11, 92 (1972)
- [38] W. Heinzelmann, M. Märky & P. Gilgen
Helv. 59, 2362 (1976)
- [39] G. Jackson & G. Porter
Proc.Roy.Soc. 260A, 13 (1961)
- [40] R.S. Becker
"Theory and Interpretation of Fluorescence
and Phosphorescence"
J. Wiley 1969
- [41] M. Kamiya
Bull.Chem.Soc.Japan 43, 3344 (1970)
- [42] W. Heinzelmann, M. Märky & P. Gilgen
Helv. 59, 1528 (1976)
- [43] H. Labhart
Chem.Phys.Letters 1, 263 (1967)
- [44] W. Lwoski (Ed.)
"Nitrenes"
J. Wiley 1970
- [45] P. Bircher
Dissertation Universität Zürich 1971
- [46] P. Bircher, E.R. Pantke & H. Labhart
Chem.Phys.Letters 11, 347 (1971)
- [47] E.R. Pantke
Dissertation Universität Zürich 1972
- [48] E.R. Pantke & H. Labhart
Chem.Phys.Letters 16, 255 (1972)
- [49] W. Heinzelmann
Helv. 61, 234 (1978)
- [50] F. Wilkinson
in J.R. Birks (Ed.): "Organic Molecular
Photophysics" Vol.II
J. Wiley 1975
- [51] A. Padwa
Chem.Rev. 77, 37 (1977)

- [52] G. Quinkert
Angew.Chem. 87, 851 (1975)
- [53] K. Kikuchi
Bull.Chem.Soc.Japan 50, 879 (1977)
- [54] N.J. Turro
"Modern Molecular Photochemistry" p. 153
Benjamin 1978
- [55] J.P. Dubois & H. Labhart
Chimia 23, 109 (1969)
- [56] H. Labhart, W. Heinzelmänn & J.P. Dubois
Pure appl.Chemistry 24, 495 (1970)
- [57] W. Heinzelmänn
Dissertation Universität Zürich 1969
- [58] H. Bernhard
Dissertation Universität Zürich 1979
- [59] J.P. Simons
"Photochemistry and Spectroscopy"
J. Wiley 1971
- [60] S.L. Madey, S. Okajima & E.C. Lim
J.Chem.Phys. 65, 1219 (1976)
- [61] E.C. Lim (Ed.)
"Excited States" Vol.3, p. 305
Academic Press 1977
- [62] E. Lippert
in J.B. Birks (Ed.): "Organic Molecular
Photophysics" Vol.II
J. Wiley 1975
- [63] G.F. Koser
Chem.Comm. 1973, 461
- [64] J.R. Huber, M. Mahaney & V. Morris
Chem.Phys. 16, 329 (1976)
- [65] C.G. Hatchard & C.A. Parker
Proc.Roy.Soc. A235, 518 (1956)
- [66] J. Yguerabide
Rev.sci.Instr. 39, 1048 (1968)
- [67] O. Kling, E. Nikolaïski & H.L. Schläfer
Ber.Bunsenges. 67, 883 (1963)

- [68] A. Orahovats, H. Heimgartner, H. Schmid &
W. Heinzelmann
Helv. 58, 2662 (1975)
- [69] H. Mauser
Z.Naturforschg. 22b, 569 (1967)
- [70] B. Stevens & M.F. Thomaz
Chem.Phys.Letters 1, 549 (1968)
- [71] B. Stevens & M.F. Thomaz
Chem.Phys.Letters 1, 535 (1968)
- [72] H. Essig
Dissertation Universität Stuttgart 1969

